

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de Nancy

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Alain VIGNES

Licencié ès-Sciences Physiques — Ingénieur E.N.S.I.C.
Attaché de Recherches au C.N.R.S.

Première thèse

Recherches sur le transfert de matière entre deux phases fluides

Deuxième thèse

Proposition donnée par la Faculté

Initiation des réactions de polymérisation
par les rayonnements de courte longueur d'onde

Soutenues le

1960 devant la Commission d'examen

Président : M. H. WAHL.

Examineurs : MM. R. GIBERT
P. LE GOFF

1960

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de Nancy

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Alain VIGNES

Licencié ès-Sciences Physiques — Ingénieur E.N.S.I.C.
Attaché de Recherches au C.N.R.S.

Première thèse

Recherches sur le transfert de matière entre deux phases fluides

Deuxième thèse

Proposition donnée par la Faculté

Initiation des réactions de polymérisation
par les rayonnements de courte longueur d'onde

Soutenues le

1960 devant la Commission d'examen

Président : M. H. WAHL.

Examineurs : MM. R. GIBERT
P. LE GOFF

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. URION.

Assesseur : M. ÉCHEVIN.

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE.

Professeurs honoraires : MM. GUTTON, CROZ, RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, DE MALLEMANN, LONGCHAMON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

Professeurs

Physique	MM. CHEVALLIER
Chimie biologique	URION
Analyse supérieure	DELSARTE
Zoologie	REMY
Géologie	ROUBAULT
Biologie animale	VEILLET
Botanique	ÉCHEVIN
Chimie org. ind.	WAHL
Chimie théorique	BARRIOL
Physique	BIZETTE
Électronique	GUILLIEN
Chimie physique	GIBERT
Calcul diff. et int.	HERVÉ
Mécan. rationnelle	LEGRAS
Chimie organique	DAVID
Minéralogie	BOLFA
Chimie	NICLAUSE
Physique appliquée	FAIVRE
Chimie minérale	AUBRY
Mécanique physique	COMOLET
Chimie	DUVAL
Radiogéologie	COPPENS
Physique	FRUHLING
M. M. P.	LIONS
Physique expériment.	SUHNER
Géologie	HILLY
Génie chimique	LE GOFF
Chimie biologique	CHAPON
Chimie industrielle	HEROLD
Exploitation minière	SCHWARTZ
Physiologie	GAYET
Phytopathologie	MANGENOT
Chimie	MALAPRADE

Maîtres de conférences

Botanique	MM.	WERNER
Agronomie.		GARNIER
Math. générales		BRUHAT
Physique		HADNI
Physique	M ^{me}	ROIZEN
Physico-chimie	MM.	REGNIER
Minéralogie		KERN
Minéral. appliquée		WEPPE
Physique		LERMUSIAUX
Géologie.		BERNARD
Mathématiques (prop.)		ARAGNOL
Mécanique appliquée		BONVALET
Chimie		BASTICK
Phys. théor. et nucl.		RENARD
Zoologie.		CONDE
Génie chimique.		GOSSE
Physique		CHAMPIER
Chimie biologique		GAY
Stratigraphie et Paléontologie		CLIN
Géologie.		N.

Secrétaire : M. LAPOINTE.

A mes Parents

A ma Femme

A mon Maître
M. P. LE GOFF

En témoignage
de ma respectueuse reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES
SUR LE TRANSFERT DE MATIÈRE
ENTRE DEUX PHASES FLUIDES

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué sous la direction de M. Le Goff, Professeur à la faculté des Sciences de Nancy, dans son laboratoire de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Nous sommes heureux d'exprimer ici à notre Maître nos plus vifs remerciements pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu témoigner à nos recherches et pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Nous l'assurons de notre profonde reconnaissance pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir dans son laboratoire.

Nous remercions aussi M. le Professeur Gibert de ses conseils avisés et d'avoir bien voulu faire partie de notre jury de thèse.

Nous sommes sensibles à l'honneur que nous fait M. le Professeur Wahl, Directeur de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, en présidant notre jury.

Mes remerciements vont également à M. Guastalla, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.

Que M. le Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour l'aide matérielle que nous avons reçue dans le courant de la présente recherche.

Nous adressons enfin un souvenir amical à nos camarades du laboratoire de Génie Chimique et tout particulièrement à L. Le Bec.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7

PREMIÈRE PARTIE

DISTRIBUTION D'ÉQUILIBRE D'UN CONSTITUANT ENTRE DEUX PHASES LIQUIDES. RELATIONS AVEC LES PHÉNOMÈNES INTERFACIAUX

Chapitre	I. — Étude thermodynamique	15
Chapitre	II. — Étude expérimentale	25

DEUXIÈME PARTIE

VITESSE DE PASSAGE D'UN CONSTITUANT A TRAVERS L'INTERFACE DE DEUX PHASES

Chapitre	III. — Transfert d'un seul constituant	45
Chapitre	IV. — Transferts simultanés des trois constituants d'un système ternaire	57

TROISIÈME PARTIE

VITESSE DIFFUSIONNELLE DE TRANSFERT D'UN CONSTITUANT ENTRE DEUX PHASES SEMI-INFINIES

Chapitre	V. — Expression de la vitesse de transfert	67
Chapitre	VI. — Détermination expérimentale de la résistance à la traversée de l'interface de deux phases liquides	79

QUATRIÈME PARTIE

INFLUENCE DES AGENTS TENSIO-ACTIFS SUR LA VITESSE DE TRANSFERT

Chapitre	VII. — Étude théorique	89
Chapitre	VIII. — Étude expérimentale	93

CINQUIÈME PARTIE

VITESSES DE TRANSFERT DANS LES PROCÉDÉS D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Chapitre IX. — Les régimes de transfert et les expressions correspondantes des vitesses de transfert	107
Chapitre X. — Transfert de matière entre une phase dispersée et une phase continue. Analyse des résultats expérimentaux . . .	122

SIXIÈME PARTIE

LES COLONNES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A CONTRE-COURANT

Chapitre XI. — Équations de fonctionnement des colonnes d'extraction	141
Chapitre XII. — Étude expérimentale de l'efficacité d'une colonne d'extraction	153
CONCLUSION	167
TABLE DES NOTATIONS	169

INTRODUCTION

Parmi les nombreuses formes de mouvement, qui vont du simple changement de lieu des masses terrestres au mouvement des molécules et des atomes, l'une de ces formes, le changement de phase ou transfert de matière entre deux phases est l'objet, depuis environ un demi-siècle, d'un grand nombre d'études, par suite du développement important des procédés physiques de séparation des divers constituants d'un mélange. Les phénomènes de transfert de matière entre phases sont classés suivant la nature des phases, solides, liquides ou gazeuses, le nombre des constituants et les valeurs relatives des températures des diverses parties du système. Parmi ces phénomènes, l'évaporation ou la condensation d'un corps pur, l'absorption ou la désorption d'un gaz par un liquide et l'extraction d'un constituant d'une solution par un solvant se produisent au sein de systèmes dont la température peut être, en première approximation, considérée comme constante et uniforme. Dans cette étude, seuls ces processus isothermes seront examinés.

Les phénomènes de transfert de matière sont des transformations physiques distinctes des transformations chimiques. En effet, la transformation d'une espèce moléculaire en une autre nécessite le plus souvent le passage par des espèces intermédiaires, d'un contenu énergétique élevé, mettant en jeu des énergies d'activation importantes, tandis que le passage d'un constituant d'une phase à une autre n'est pas en général gêné par de semblables barrières énergétiques.

Le passage d'un constituant d'une phase à une autre se fait en trois étapes, le transport du sein de la première phase jusqu'à la surface de séparation des deux phases, appelée interface, la traversée de cette interface, puis le transport jusqu'au sein de la seconde phase.

Le facteur déterminant de la vitesse de transfert d'un constituant peut être *a priori* le transport au sein des phases ou bien la traversée de cette interface. Comme la traversée de l'interface n'est pas gênée par des barrières énergétiques très élevées, on admet généralement que l'équilibre thermodynamique est très rapidement atteint de part et d'autre de l'interface et que les phénomènes de transport déterminent la vitesse de transfert d'une phase à l'autre.

* * *

Mais au bout de combien de temps peut-on considérer comme atteint cet état indiscernable de l'équilibre à l'interface? Nous conviendrons d'appeler ce temps, le **temps d'induction**, par analogie avec l'approximation de l'état quasi stationnaire utilisée en cinétique chimique. Pendant le temps d'induction, les concentrations du constituant qui diffuse, appelé le soluté, évoluent comme le montre la figure 1. Elles partent des valeurs

correspondant aux concentrations initiales au sein des phases et elles atteignent, au bout du temps d'induction, t_i , des valeurs indiscernables de celles correspondant à l'équilibre à l'interface.

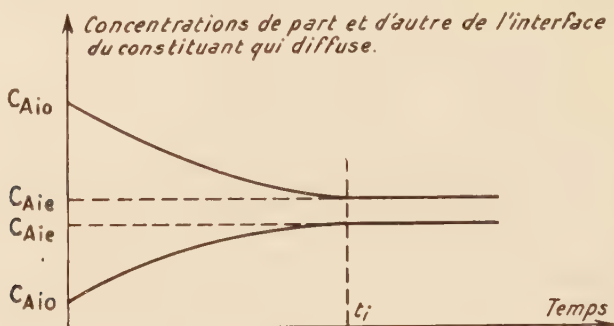


FIG. 1

Pendant le temps d'induction, la vitesse de transfert est déterminée principalement par la traversée de l'interface; au delà du temps d'induction, elle est déterminée par les phénomènes de transport. Comme nous le verrons plus loin, au chapitre IV, pour l'absorption d'un gaz par un liquide, le temps d'induction est de l'ordre du dixième de seconde et pour l'extraction du soluté d'une solution par un solvant, il est supérieur à la seconde. La connaissance de la valeur de ce temps d'induction est très importante, car les temps de contact entre phases dans la plupart des processus de transfert sont très courts et ce qui complique encore le problème, ils sont généralement difficiles à estimer.

* * *

Ainsi lorsque le contact entre les phases est réalisé par la dispersion

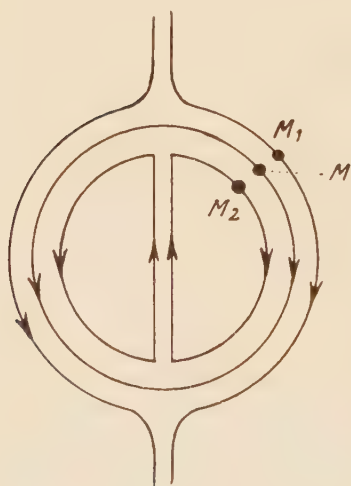


FIG. 2

d'une phase dans l'autre, le temps que met une goutte à traverser une certaine hauteur de phase continue autrement dit, **le temps de séjour** de la goutte dans la phase continue, n'est pas égal au **temps de contact entre les phases**. Au cours du mouvement de la goutte, par suite de la circulation interne dans celle-ci, il y a renouvellement continu des surfaces en contact, comme le montre la figure 2. De la surface fraîche est continuellement formée au sommet de la goutte et est détruite à son extrémité inférieure. Si un point M de la surface de séparation des phases décrit une demi-circonférence, deux points M_1 et M_2 respectivement dans chaque phase et au voisinage immédiat du point M resteront en contact pendant le temps que met le point M à décrire cette demi-circonférence. Ce temps est

le temps de contact entre les phases. On conçoit que ce temps de contact est relativement court et qu'il est souvent de l'ordre de grandeur du temps d'induction. La traversée de l'interface est donc souvent le facteur déterminant de la vitesse de transfert.

* * *

Outre ces deux régimes de transfert, transfert pendant le temps d'induction et transfert au delà du temps d'induction, il faut distinguer le transfert en régime transitoire et le transfert en régime stationnaire.

Considérons en effet un système de deux phases en contact où de part et d'autre de l'interface se trouvent deux couches de transition, limitées par des zones homogènes dans lesquelles règnent des concentrations uniformes, comme le montre la figure 3.

A l'instant où les phases sont mises en contact, la concentration du soluté est uniforme dans toute l'épaisseur de chaque phase. La première étape du transfert est constituée par la pénétration du soluté dans les couches de transition. Au bout d'un certain temps appelé par Higbie, **le temps de pénétration**, les concentrations du soluté dans les couches de transition ne varient plus. Le régime stationnaire de transfert est atteint.

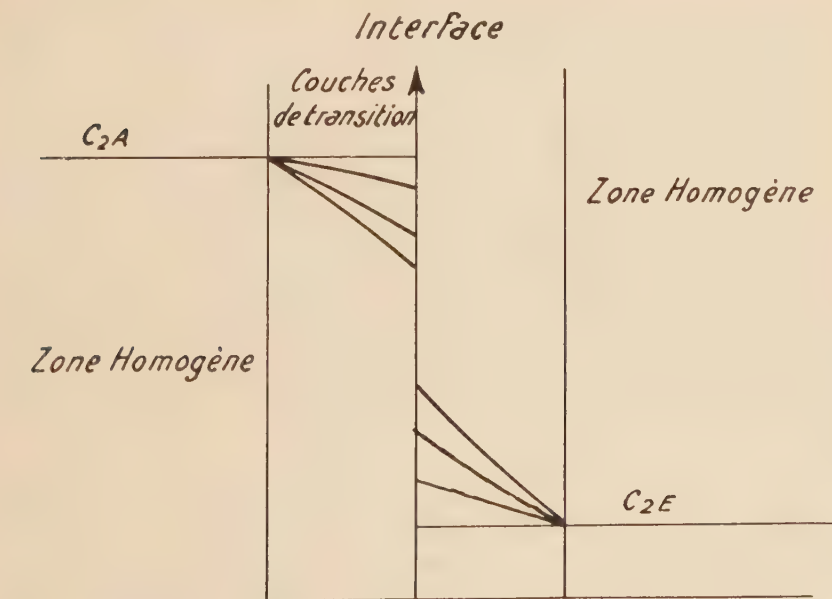


FIG. 3

La connaissance de la valeur du temps de pénétration est également importante, car en régime stationnaire de transfert, la vitesse de transport en chaque point d'une phase est égale à la vitesse de traversée de l'interface.

Suivant l'épaisseur des couches de transition, le temps de pénétration sera plus ou moins long et il pourra être supérieur ou inférieur au temps d'induction. Il y a donc quatre régimes possibles de transfert.

*
* *

Ainsi toute étude des processus de transfert entre deux phases ne doit négliger de prendre en considération aucun des trois paramètres : temps d'induction, temps de pénétration et temps de contact.

Jusqu'à présent l'analyse n'a pas porté sur toutes les valeurs possibles du temps d'induction par rapport au temps de pénétration ni par rapport au temps de contact. Les diverses théories du transfert ne retiennent que l'hypothèse de l'équilibre à l'interface, c'est-à-dire l'hypothèse d'un temps d'induction très court par rapport au temps de contact.

La théorie de LEWIS ET WHITMAN ou théorie des « deux films » admet en outre que le temps de pénétration est très court devant le temps de contact, ce qui revient à supposer que le régime stationnaire de transfert s'établit instantanément.

La théorie de HIGBIE ou théorie de la pénétration rejette l'hypothèse d'un temps de pénétration très court devant le temps de contact et traite du régime transitoire.

Mais aucune de ces théories n'étudie le transfert pendant le temps d'induction.

*
* *

L'hypothèse de l'équilibre à l'interface est particulièrement commode car elle permet de bâtir une théorie du transfert indépendante des propriétés de la surface de séparation des deux phases. Or lorsque deux phases sont en contact, elles sont séparées par une couche interfaciale, d'épaisseur certes faible mais non nulle. Les propriétés de cette couche sont différentes de celles des phases adjacentes. Par exemple, les proportions des divers constituants dans la couche sont différentes de celles qui existent dans chacune des phases volumiques. Le transfert est donc lié à la structure de cette couche et l'étude de ce phénomène doit tenir compte de la présence de la couche interfaciale inhérente à ces systèmes.

Inversement, à l'équilibre, cas particulier du transfert, les propriétés de la couche interfaciale, en particulier la tension interfaciale, dépendent des compositions des phases en contact et de la nature des constituants. La connaissance des liens entre les grandeurs relatives à la distribution d'équilibre des constituants entre les phases volumiques et les grandeurs relatives à la couche interfaciale doit être intéressante.

*
* *

Jusqu'ici, en parlant de transfert de matière, nous avons admis implicitement que seul un constituant passait d'une phase à l'autre, ce qui est le cas pour l'évaporation d'un corps pur et ce qui peut raisonnablement être admis pour l'absorption d'un gaz par un liquide. Mais, dans le cas de l'extraction liquide-liquide, les miscibilités du solvant et du diluant, constituants essentiels des deux phases, ne sont pas négligeables et elles augmentent avec la teneur en soluté dans le système. Le transfert du soluté provoque donc les transferts simultanés du solvant et du diluant.

Les théories de LEWIS ET WHITMAN et de HIGBIE, basées sur l'analogie entre transfert de matière et transfert de chaleur, ne sont valables que dans le cas particulier du transfert d'un seul constituant, les autres étant immiscibles.

*
* *

Ainsi l'étude du transfert de matière entre deux phases doit tenir compte des propriétés de la couche interfaciale séparant les deux phases, des miscibilités des divers constituants et elle doit fournir les valeurs des trois temps caractéristiques de tout processus de transfert : le temps d'induction, le temps de pénétration et le temps de contact.

C'est une contribution à une telle étude que le présent travail se propose d'apporter.

*
* *

L'exposé a été subdivisé en six parties :

Dans la première partie est étudiée théoriquement et expérimentalement la distribution d'équilibre du soluté d'un système ternaire entre deux phases liquides en liaison avec les grandeurs associées à l'interface des deux phases, en particulier la tension interfaciale.

Dans la seconde partie, nous établissons l'expression de la vitesse de passage d'un constituant à travers la couche interfaciale constituant la surface de séparation des deux phases; ceci dans le cas où il n'y a transfert que d'un seul constituant et dans le cas où il y a transferts simultanés des trois constituants.

Dans la troisième partie nous établissons l'expression de la vitesse de transfert du soluté entre deux phases semi-infinies, le transport du soluté dans chacune des phases se faisant par diffusion pure, le diluant et le solvant étant supposés immiscibles. Une technique expérimentale nouvelle permettant la détermination précise de la résistance à la traversée de l'interface liquide-liquide est décrite.

Dans la quatrième partie, l'influence des agents tensio-actifs sur la vitesse de transfert d'un constituant d'une phase à une autre est étudiée. L'expression de la résistance interfaciale due à cet agent tensio-actif est établie et vérifiée expérimentalement.

Dans la cinquième partie, les différents régimes de transfert sont définis et les théories proposées du transfert sont analysées. La non-additivité des résistances de transport et de la résistance interfaciale est démontrée. Les relations entre les vitesses de transfert des trois constituants d'un système ternaire sont établies. Les résultats expérimentaux d'études de transfert entre une phase dispersée et une phase continue sont analysés.

Dans la sixième partie sont établies les équations du fonctionnement d'une colonne d'extraction liquide-liquide fonctionnant à contre-courant et en continu dans le cas général où il y a transferts simultanés des trois constituants. Les résultats d'une étude expérimentale de l'efficacité d'une colonne à garnissage sont exposés.

PREMIÈRE PARTIE

DISTRIBUTION D'ÉQUILIBRE
D'UN CONSTITUANT
ENTRE DEUX PHASES LIQUIDES

RELATIONS
AVEC LES PHÉNOMÈNES INTERFACIAUX

SOMMAIRE

L'étude simultanée de la distribution d'équilibre du soluté entre deux phases liquides et de la variation de la tension interfaciale des phases avec la teneur en soluté conduit aux deux résultats suivants :

Premièrement, à une loi de variation de l'activité capillaire du soluté avec la nature du couple solvant-diluant et avec celle du soluté, établie par la thermodynamique et vérifiée expérimentalement. Cette loi généralise la loi expérimentale de DUCLAUX-TRAUBE sur l'activité capillaire des acides gras à la surface libre d'une solution aqueuse.

Deuxièmement, à une relation empirique entre la constante de partage du soluté entre les deux phases et la tension interfaciale du couple diluant-solvant. Celle-ci fournit un élément d'appréciation pour le choix du solvant à utiliser pour extraire le soluté d'une solution donnée.

CHAPITRE I

ÉTUDE THÉORIQUE

1 — INTRODUCTION

Pour augmenter d'une quantité $d\Omega$ l'aire Ω de la surface d'un liquide pur, il faut fournir un travail égal à :

$$dW = \sigma d\Omega$$

La grandeur σ ainsi définie est appelée la tension superficielle du liquide. La théorie de la capillarité attribue cette tension superficielle à l'attraction des molécules disposées à la surface du liquide. En effet si une molécule au sein du liquide est soumise de la part des molécules l'entourant à des attractions qui se détruisent par raison de symétrie, par contre la résultante des attractions s'exerçant sur une molécule située en surface n'est pas nulle et est dirigée vers l'intérieur du liquide. De là résulte qu'il faut accomplir un travail pour amener une molécule de l'intérieur du liquide dans la couche superficielle.

De même que toutes les propriétés physiques, la tension superficielle d'un liquide est modifiée par la dissolution d'un corps quelconque dans ce liquide et la variation de la tension superficielle dépend tout à la fois de la nature et de la concentration du corps dissous. L'abaissement de tension superficielle est proportionnel à la concentration de ce corps, aux très faibles concentrations. Comme le montre la relation, dite de GIBBS, établie par des considérations thermodynamiques, cet abaissement de tension superficielle traduit le fait que la phase superficielle s'enrichit sélectivement en soluté. Dans le cas des acides gras et des alcools en solution aqueuse, plus la chaîne carbonée de la molécule est longue, moins il est nécessaire de mettre de corps en solution pour obtenir le même abaissement de tension superficielle, résultat qui constitue la loi de DUCLAUX-TRAUBE [1.2].

De même, à la surface de séparation de deux liquides non-miscibles, on définit une tension interfaciale et de même la présence d'un tiers corps, le soluté, distribué entre les deux phases modifie la tension interfaciale. La variation de cette grandeur dépend non seulement de la nature et de la teneur globale en soluté dans le système mais aussi de la distribution de ce corps entre les deux phases. Les liens entre la distribution d'équilibre du soluté entre deux phases liquides

et les phénomènes interfaciaux ont été très peu étudiés. Il nous a semblé intéressant, avant d'aborder l'étude du transfert entre deux phases, d'étudier les phénomènes interfaciaux à l'équilibre.

Tel est l'objet de cette première partie.

2 — EXPOSÉ DU PROBLÈME

Le système considéré est formé de trois constituants qui ne réagissent pas entre eux. Ceux-ci sont répartis dans deux phases liquides, les phases « prime » et « seconde ». La phase prime est essentiellement constituée de diluant (constituant 1), la phase seconde de solvant (constituant 3). Le soluté (constituant 2) est réparti entre ces deux phases. Celles-ci sont séparées par une couche interfaciale, dont les propriétés sont différentes de celles des phases qu'elle sépare. En particulier, du fait de l'absorption sélective de certains constituants, les proportions de ces constituants dans la couche sont généralement différentes de celles qui existent dans chacune des phases volumiques.

Le nombre des constituants indépendants étant de trois et le nombre des phases volumiques de deux, la variance du système, d'après la règle des phases de GIBBS, est égale à trois. A température et pression constantes, le système est univariant et son état est complètement déterminé par la valeur d'une variable intensive, l'un des titres d'un constituant dans une des phases par exemple.

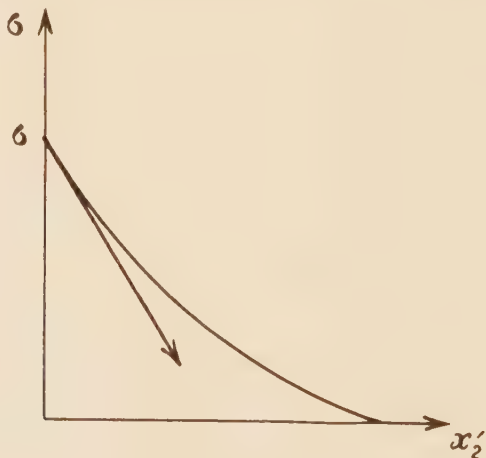


FIG. 1. — Courbe de Variation de la Tension interfaciale avec le titre du soluté dans la phase prime.

La tension interfaciale, à l'équilibre, est donc fonction du titre du soluté dans l'une des phases. En général, comme le montre la figure 1, elle décroît depuis la valeur σ_0 tension interfaciale du couple solvant-diluant jusqu'à la valeur zéro au point critique, point où

les deux phases deviennent identiques. L'allure de cette courbe dépend de la nature du couple diluant-solvant et de la nature du soluté. Si l'équation de cette courbe ne peut être prédite théoriquement, par contre la valeur de l'activité capillaire du soluté peut l'être. L'activité capillaire est définie comme la valeur limite, changée de signe, de la pente de la tangente à la courbe des variations de la tension interfaciale avec le titre du soluté, quand ce titre tend vers zéro, soit :

$$\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x_2}\right)_0 \quad (\text{I.1})$$

L'expression de cette activité capillaire s'établit par voie thermodynamique. L'expression obtenue sera vérifiée expérimentalement.

Un second lien entre la distribution d'équilibre du soluté entre les deux phases et la tension interfaciale des deux phases peut être prédit par le raisonnement suivant :

Pour une solution donnée (diluant + soluté), à chaque solvant correspond une valeur et une seule de la constante de partage du soluté entre les deux phases (la définition précise de cette grandeur sera donnée plus loin). Comme chaque couple diluant-solvant peut être caractérisé par sa tension interfaciale, il doit y avoir une relation entre la constante de partage du soluté et la tension interfaciale du couple diluant-solvant, quand pour une solution donnée, on fait varier la nature du solvant, soit :

$$m = f(\sigma_0) \quad (\text{I.2})$$

Cette relation ne peut être établie par voie thermodynamique, elle sera mise en évidence, dans le second chapitre par voie expérimentale.

L'étude thermodynamique qui fait l'objet du présent chapitre se décompose en trois paragraphes :

Dans le premier paragraphe, nous étudions l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases volumiques.

Dans le second paragraphe, nous étudions l'équilibre d'absorption.

Dans le troisième paragraphe, nous établissons l'expression de l'activité capillaire.

3 — L'ÉQUILIBRE DE DISTRIBUTION DU SOLUTÉ ENTRE DEUX PHASES LIQUIDES

Ce paragraphe constitue surtout une mise au point et un rappel de définitions. Nous rappellerons tout d'abord les deux expressions couramment utilisées du potentiel chimique d'un constituant dans une phase volumique, ceci afin d'éviter, dans la suite de cet exposé toute confusion entre les diverses définitions possibles des coefficients d'activité.

L'expression du potentiel chimique d'un constituant dans une phase idéale s'écrit :

$$\mu_{\gamma} = \mu_{\gamma}^0(T \cdot p) + RT \text{ Log } x_{\gamma}$$

où μ_{γ}^0 est le potentiel chimique du constituant γ pur et x_{γ} est le titre molaire de ce constituant dans la phase.

La première expression du potentiel chimique d'un constituant dans une phase non-idéale est due à LEWIS et RANDALL [3]; elle s'écrit :

$$\mu_{\gamma} = \mu_{\gamma}^0 + RT \text{ Log } f_{\gamma} x_{\gamma} \quad (\text{I.3})$$

le coefficient f_{γ} introduit dans cette expression pour tenir compte de la non-idéalité de la solution sera appelé **coefficient de fugacité** comme le propose GUGGENHEIM [4] pour bien le différencier du coefficient d'activité, dont la définition sera donnée ensuite.

Le coefficient de fugacité tend vers l'unité quand le titre du constituant correspondant tend vers l'unité;

$$f_{\gamma} \rightarrow 1 \text{ quand } x_{\gamma} \rightarrow 1 \quad (\text{I.4})$$

le produit $f_{\gamma} x_{\gamma}$ sera appelé la fugacité du constituant γ .

La seconde expression du potentiel chimique d'un constituant dans une phase non-idéale, est due à de Donder [5], elle s'écrit :

$$\mu_{\gamma} = \zeta_{\gamma}(T \cdot p) + RT \text{ Log } \gamma_{\gamma} x_{\gamma} \quad (\text{I.5})$$

La fonction ζ_{γ} est choisie de manière que le coefficient γ_{γ} que nous appellerons **coefficient d'activité** tende vers l'unité quand le titre du constituant γ tend vers zéro :

$$\gamma_{\gamma} \rightarrow 1 \text{ quand } x_{\gamma} \rightarrow 0 \quad (\text{I.6})$$

Le produit $\gamma_{\gamma} x_{\gamma}$ est appelé l'activité du constituant γ

$$a_{\gamma} = \gamma_{\gamma} x_{\gamma} \quad (\text{I.7})$$

Pour une solution binaire très diluée, le concept de fugacité présente de l'intérêt pour le diluant et le concept d'activité pour le soluté.

La relation entre les coefficients d'activité et de fugacité se déduit des expressions (3 et 5), elle s'écrit :

$$RT \text{ Log } f_{\gamma}/\gamma_{\gamma} = \zeta_{\gamma}(T \cdot p) - \mu_{\gamma}^0 = \Phi_{\gamma} \quad (\text{I.8})$$

Le second membre de cette égalité représente très exactement l'enthalpie libre de mélange d'une mole du constituant γ dans la solution, à dilution infinie. La fonction enthalpie libre étant définie par

$$G = U - TS + pV$$

où U est l'énergie interne et S l'entropie.

Nous appellerons plus brièvement cette grandeur l' « énergie de

mélange ». Quand le titre du constituant y tend vers zéro, la relation précédente en vertu de (6) s'écrit encore :

$$\Phi_{\gamma} = RT \text{ Log } f_{\gamma 0} \quad (\text{I.9})$$

Dans la suite de cet exposé, nous utiliserons l'une ou l'autre de ces expressions selon les commodités du calcul.

Ceci étant dit, l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases volumiques est défini par l'égalité des potentiels chimiques du soluté dans les deux phases, soit :

$$\mu_2' = \mu_2''$$

Cette égalité se traduit par l'égalité des fugacités du soluté dans les deux phases, en vertu de (3), soit :

$$f_2' x_2' = f_2'' x_2''$$

Elle se traduit également par le rapport constant, à température constante, des activités du soluté dans les deux phases, en vertu de (5), soit :

$$m = \frac{a_2''}{a_2'} = \exp \left[- \frac{\zeta_2''(T \cdot p) - \zeta_2'(T \cdot p)}{RT} \right]$$

Ce rapport constant désigné par m est appelé **la constante de partage** du soluté, pour bien rappeler qu'il ne varie pas avec la teneur en soluté dans le système.

Quand le titre du soluté dans chacune des phases tend vers zéro, le rapport des activités tend vers le rapport des titres en vertu de (6) et à la limite, la constante de partage est égale au rapport des titres molaires du soluté à dilution infinie :

$$m = \left(\frac{x_2''}{x_2'} \right)_0 = \frac{f_{20}''}{f_{20}'}$$

et en tenant compte de la définition (9) :

$$m = \exp \left(- \frac{\Lambda_2}{RT} \right) \quad (\text{I.10})$$

où Λ_2 représente l'enthalpie libre de transfert, à dilution infinie d'une mole de soluté de la phase prime à la phase seconde. Nous l'appellerons plus brièvement « énergie de transfert ». Cette énergie de transfert est égale à la différence des énergies de mélange du soluté (9) dans chacune des phases, soit :

$$\Lambda_2 = \Phi_2'' - \Phi_2' \quad (\text{I.11})$$

On caractérise plus souvent l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases :

— soit par le rapport des concentrations molaires ou massiques du soluté dans chacune des phases :

$$H = C_2''/C_2' \quad (\text{I.12})$$

— soit par le rapport des titres massiques du soluté dans chacune des phases :

$$P = X_2''/X_2' \quad (I.13)$$

Ces grandeurs sont plus faciles à déterminer que le rapport des activités, mais elles ne sont pas en général constantes quand la teneur en soluté dans le système varie. Explicitons les relations entre ces grandeurs et la constante de partage :

— Si φ désigne la densité molaire d'une phase (nombre de moles contenues dans l'unité de volume), la relation entre H et m , compte tenu de (10) s'écrit :

$$H = \frac{\varphi'' X_2''}{\varphi' X_2'} = m \cdot \frac{\varphi'' \gamma_2'}{\varphi' \gamma_2''} \quad (I.14)$$

et à dilution infinie, les coefficients d'activité tendant vers l'unité, la valeur limite de H est égale à :

$$H_0 = m \frac{\varphi_0''}{\varphi_0'} \quad (I.15)$$

— Si ρ désigne la densité massique d'une phase, la relation entre H et P s'écrit :

$$H = \frac{\rho'' X_2''}{\rho' X_2'} = P \cdot \frac{\rho''}{\rho'} \quad (I.16)$$

Les relations (15 et 16) permettent le calcul de la constante de partage.

4 — L'ÉQUILIBRE D'ADSORPTION DU SOLUTÉ

La structure de la couche interfaciale séparant les deux phases n'est pas encore très bien connue. Certains auteurs, comme GERRIT BAKKER [6], traitent cette couche comme un milieu continu dans lequel la densité varierait progressivement mais sur une très courte distance entre les densités des phases adjacentes. D'autres auteurs, comme LANGMUIR [7] et HARKINS [8], la traitent comme une couche monomoléculaire. Dans la présente étude, nous supposerons la couche interfaciale monomoléculaire. Les relations obtenues avec ce modèle permettent une interprétation quantitative excellente des résultats expérimentaux, comme on le constatera au prochain chapitre.

L'expression du potentiel chimique d'un constituant dans la couche interfaciale monomoléculaire a été établie par DEFAY et PRIGOGINE [9]. A l'équilibre et à l'équilibre seulement, elle s'écrit :

$$\mu_\gamma^c = \zeta_\gamma^c (T \cdot p) + RT \text{ Log } a_\gamma^c - \sigma \omega_\gamma \quad (I.17)$$

Cette expression ne diffère de celle du potentiel chimique dans une phase volumique que par la présence du terme $-\sigma \omega_\gamma$ où ω_γ est l'encombrement molaire superficiel du constituant, qui dépend de

l'orientation des molécules à l'interface des deux phases, σ est la tension interfaciale.

L'équilibre d'adsorption du soluté est défini par l'égalité des potentiels chimiques dans une des phases et dans la couche interfaciale, soit par exemple :

$$\mu'_2 = \mu_2^c$$

En remplaçant respectivement les potentiels par leurs expressions (5 et 17), cette égalité se traduit par le rapport des activités :

$$a_2/a'_2 = \exp \left(-\frac{\lambda'_2}{RT} \right) \text{ avec } \lambda'_2 = -\sigma \omega_2 + \zeta_2^c (T \cdot p) - \zeta'_2 (T \cdot p) \quad (I.18)$$

En introduisant dans l'expression de λ'_2 le potentiel chimique du soluté pur μ_2^0 , on fait apparaître l'énergie de mélange dans la phase prime, telle qu'elle a été définie par (8), soit :

$$\lambda'_2 = -\sigma \omega_2 - \Phi'_2 + \Phi_2^c \quad (I.19)$$

où l'on a posé :

$$\Phi_2^c = \zeta_2^c (T \cdot p) - \mu_2^0$$

Quand le titre du soluté, dans la phase prime, tend vers zéro, les activités peuvent être confondues avec les titres, la tension interfaciale σ tend vers la valeur σ_0 correspondant au couple diluant-solvant. On obtient alors l'expression de l'enthalpie libre d'adsorption d'une mole de soluté à dilution infinie, que nous appellerons plus brièvement « énergie d'adsorption », soit :

$$\left(\frac{x_2^c}{x_2} \right)_0 = \exp \left(-\frac{\lambda'_{20}}{RT} \right) \quad \lambda'_{20} = -\sigma_0 \omega_2 - \Phi'_2 + \Phi_2^c \quad (I.20)$$

Cette nouvelle expression rigoureuse de l'énergie d'absorption s'interprète ainsi : pour amener une mole de soluté du sein de la phase prime dans la couche monomoléculaire, il faut fournir l'énergie Φ'_2 nécessaire pour rompre les liaisons diluant-soluté au sein de la solution prime, puis il faut fournir contre la tension interfaciale σ_0 le travail $\sigma_0 \omega_2$ nécessaire pour créer à l'interface un trou d'aire ω_2 où vient se loger la mole de soluté et on récupère l'énergie Φ_2^c correspondant aux liaisons qui se forment dans la couche interfaciale.

Dans le paragraphe suivant, nous montrerons que cette énergie d'adsorption est reliée à l'activité capillaire du soluté.

5 — L'ACTIVITÉ CAPILLAIRE DU SOLUTÉ A L'INTERFACE LIQUIDE-LIQUIDE

La tension interfaciale des deux phases σ varie avec le titre du soluté dans la phase prime, elle décroît généralement quand le titre croît. Aux grandes dilutions du soluté, on peut confondre cette courbe (fig. 1) avec sa tangente dont la pente, changée de signe est

égale à l'activité capillaire. Nous nous proposons maintenant d'établir l'expression de cette grandeur :

$$\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x_2'}\right)_0$$

Elle s'obtient à partir des relations de GIBBS-DUHEM, relatives aux phases volumiques; qui s'écrivent par rapport aux titres molaires :

$$\begin{aligned} x_1' d\mu_1 + x_2' d\mu_2 + x_3' d\mu_3 &= 0 \\ x_1'' d\mu_1 + x_2'' d\mu_2 + x_3'' d\mu_3 &= 0 \end{aligned} \quad (I.21)$$

et de la relation correspondante de GIBBS [4] relative à la couche interfaciale :

$$-\Omega d\sigma = n_1^c d\mu_1 + n_2^c d\mu_2 + n_3^c d\mu_3$$

où n_γ^c représente le nombre de moles du constituant γ dans la couche. En divisant les deux membres de cette égalité par la somme $n_1^c + n_2^c + n_3^c$, celle-ci s'écrit en titres molaires dans la couche :

$$-\frac{\Omega}{n_1^c + n_2^c + n_3^c} d\sigma = x_1^c d\mu_1 + x_2^c d\mu_2 + x_3^c d\mu_3 \quad (I.22)$$

Ces trois relations (21 et 22) forment un système linéaire et homogène en $d\mu_1, d\mu_2, d\mu_3$ entre lesquelles l'élimination de $d\mu_1$ et $d\mu_3$ conduit à l'expression de la dérivée partielle de la tension interfaciale par rapport au potentiel chimique du soluté :

$$\frac{\Omega}{n_1^c + n_2^c + n_3^c} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}\right) = -x_2^c - x_1^c \frac{x_2' x_3'' - x_2'' x_3'}{x_1'' x_3' - x_1' x_3''} - x_3^c \frac{x_1' x_2'' - x_2' x_1''}{x_1'' x_3' - x_1' x_3''} \quad (I.23)$$

Aux grandes dilutions du soluté, cette dérivée s'exprime par rapport aux titres du soluté dans la phase prime par (cf. 5) :

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2'}\right) = \frac{x_2'}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2'}\right)$$

En divisant les deux membres de (23) par x_2' et en passant à la limite, c'est-à-dire à dilution infinie du soluté, on obtient l'expression de l'activité capillaire du soluté en fonction de l'énergie d'adsorption (20) et de la constante de partage m (10), soit :

$$\frac{\omega_0}{RT} \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x_2'}\right)_0 = \exp\left(-\frac{\lambda'_{20}}{RT}\right) - x_{10}^c - x_{30}^c m \quad (I.24)$$

On a supposé pour obtenir cette relation le diluant et le solvant immiscibles et l'on a posé :

$$\frac{\Omega}{n_{10}^c + n_{30}^c} = \omega_0$$

où ω_0 représente l'encombrement molaire moyen du diluant et du

solvant dans la couche monomoléculaire séparant le diluant du solvant.

Lorsque le soluté provoque l'abaissement de la tension interfaciale, le premier membre de (24) est positif, le second doit l'être aussi, il faut donc d'une part que l'énergie d'adsorption du soluté soit négative, ce qui traduit une adsorption sélective du soluté :

$$\lambda'_{20} < 0$$

et d'autre part que :

$$\exp \left(- \frac{\lambda'_{20}}{RT} \right) > x_{10}^c + x_{30}^c m \quad (I.25)$$

Si l'activité capillaire est grande, on peut négliger le second membre de l'inégalité (25) devant le premier, ce qui permet d'écrire la relation (24) sous la forme simplifiée :

$$\frac{\omega_0}{RT} \left(- \frac{\partial \sigma}{\partial x_2'} \right)_0 = \exp \left(- \frac{\lambda'_{20}}{RT} \right) \quad (I.26)$$

L'activité capillaire du soluté n'apparaît alors que comme une fonction de l'énergie d'adsorption et en remplaçant celle-ci par son expression (20), le logarithme de l'activité capillaire s'écrit :

$$\text{Log} \left(- \frac{\partial \sigma}{\partial x_2'} \right)_0 = \frac{\sigma_0 \omega_2}{RT} + \frac{\Phi'_2}{RT} - \frac{\Phi_2^c}{RT} + \text{Log} \frac{RT}{\omega_0} \quad (I.27)$$

Si, au contraire, l'activité capillaire est faible, la relation (27) n'est plus valable, elle doit être remplacée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \text{Log} \left[\left(- \frac{\partial \sigma}{\partial x_2'} \right)_0 + \frac{RT}{\omega_0} (x_{10}^c + x_{30}^c m) \right] \\ = \frac{\sigma_0 \omega_2}{RT} + \frac{\Phi'_2}{RT} - \frac{\Phi_2^c}{RT} + \text{Log} \frac{RT}{\omega_0} \end{aligned} \quad (I.28)$$

Celle-ci est obtenue en faisant passer dans le premier membre de (24) le second membre de l'inégalité (25). Mais dans ce terme, les titres x_{10}^c et x_{30}^c du diluant et du solvant, dans la couche interfaciale séparant le diluant du solvant, sont inconnus.

Ces deux nouvelles expressions de l'activité capillaire du soluté à l'interface de deux phases liquides montrent que celle-ci dépend de la nature du couple diluant-solvant par la tension interfaciale de ces deux corps, de la nature du soluté par l'énergie de mélange à dilution infinie dans le diluant, et de l'orientation du soluté à l'interface par l'encombrement superficiel de ce corps.

L'activité capillaire du soluté peut encore être définie par rapport à la phase seconde, c'est-à-dire par rapport au solvant. Ces deux activités capillaires par rapport aux deux phases sont reliées par :

$$\left(- \frac{\partial \sigma}{\partial x_2'} \right)_0 = \frac{1}{m} \cdot \left(- \frac{\partial \sigma}{\partial x_2'} \right)_0 \quad (I.29)$$

CHAPITRE II

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

1 — BUT DES EXPÉRIENCES

Dans le chapitre précédent, nous avons établi une relation entre l'activité capillaire du soluté et d'autres paramètres caractérisant le système : la tension interfaciale du couple diluant-solvant et l'énergie de mélange du soluté dans le diluant. Les expériences faites avaient pour but de vérifier cette relation.

Toujours dans le même chapitre, nous avons montré qu'il devait exister une relation entre la constante de partage du soluté et la tension interfaciale du couple diluant-solvant, quand pour une solution donnée (diluant + soluté) on faisait varier la nature du solvant. Les expériences faites avaient pour but de mettre en évidence cette relation.

La distribution des acides gras (Acide acétique, propionique et butyrique) et de l'acétone entre une phase aqueuse et une phase organique a été étudiée. La liste des solvants utilisés est donnée dans les tableaux 1 à 4. Ils sont rangés par valeurs décroissantes de la tension interfaciale Eau-Solvant (Colonne 2 des tableaux).

2 — DESCRIPTION DES MESURES ET RÉSULTATS

Pour déterminer la constante de partage m du soluté, son activité capillaire $\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x_2'}\right)_0$ pour un couple eau-solvant, les mesures suivantes, pour chaque système Eau-Acide-Solvant, ont été faites :

— Mesure de la tension interfaciale du couple Eau-Solvant, les résultats de ces mesures se trouvent dans les colonnes 2 des tableaux.

— Détermination, pour des teneurs croissantes en soluté dans le système global, des concentrations molaires du soluté dans chacune des phases à l'équilibre et de la tension interfaciale correspondante des deux phases.

Les tensions interfaciales ont été déterminées à l'aide d'un appareil construit au laboratoire, suivant le modèle mis au point par HARKINS et HUMPHERY [10]. Cet appareil est représenté sur la figure 2. Il se compose d'une pipette capillaire

ABCD, d'un réservoir F et d'un tube d'aspiration G. La pipette contient l'une des phases (la plus lourde); à son extrémité H est fixé, par un rodage verre-métal, un

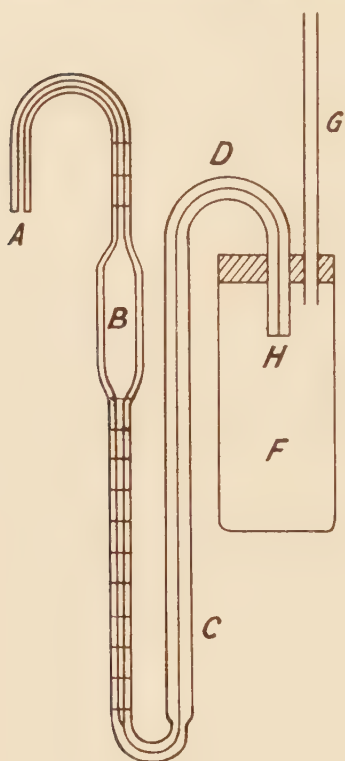


FIG. 2.
Schéma de l'Appareil de mesure
de la tension interfaciale.

déterminées par dosage à la soude ne sont pratiquement pas dissociés.

A partir de ces valeurs, furent tracées, pour chaque système, la courbe de distribution du soluté entre les deux phases et la courbe des variations de la tension interfaciale des deux phases avec la concentration du soluté dans la phase aqueuse.

Un exemple des courbes obtenues, relatif au système Eau-Acide acétique Méthylcyclohexanone, est donné sur la figure 3.

Ces courbes furent tracées pour permettre la construction des tangentes à l'origine de chacune d'entre elles. Cette construction graphique entraîne naturellement une certaine imprécision sur la valeur exacte des pentes correspondantes. Néanmoins, étant donné l'allure générale des courbes ainsi obtenues (fig. 4 à 7), cette imprécision n'a que peu de conséquences sur les conclusions que nous tirerons des résultats.

Après l'écoulement d'un certain nombre de gouttes, qui doivent être formées très lentement, le niveau du liquide en B arrive au-dessous du réservoir.

Connaissant ainsi le nombre de gouttes formées et le volume écoulé, on en déduit le volume d'une goutte v et l'on calcule la tension interfaciale σ par la formule :

$$\sigma = \frac{v (\rho' - \rho'') g}{2 \pi r f}$$

où ρ' et ρ'' les densités respectives des phases ont été déterminées à l'aide d'une balance à densité, construite au laboratoire et donnant la quatrième décimale.

Le facteur f est un facteur correctif destiné à tenir compte du fait que tout le volume suspendu à l'extrémité de l'ajutage, de rayon r , ne se détache pas complètement chaque fois qu'une goutte s'écoule. Ce facteur dépend du volume de la goutte et du rayon de l'ajutage. Une table établie par HARKINS [10] permet de le calculer.

Les mesures ont toutes été faites à 20 °C. La précision de l'appareil est de 2 %. Le temps de formation d'une goutte est suffisamment long, supérieur à une minute, pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Les concentrations molaires de l'acide dans chacune des phases étaient Merck N/10. A ces dilutions, les acides

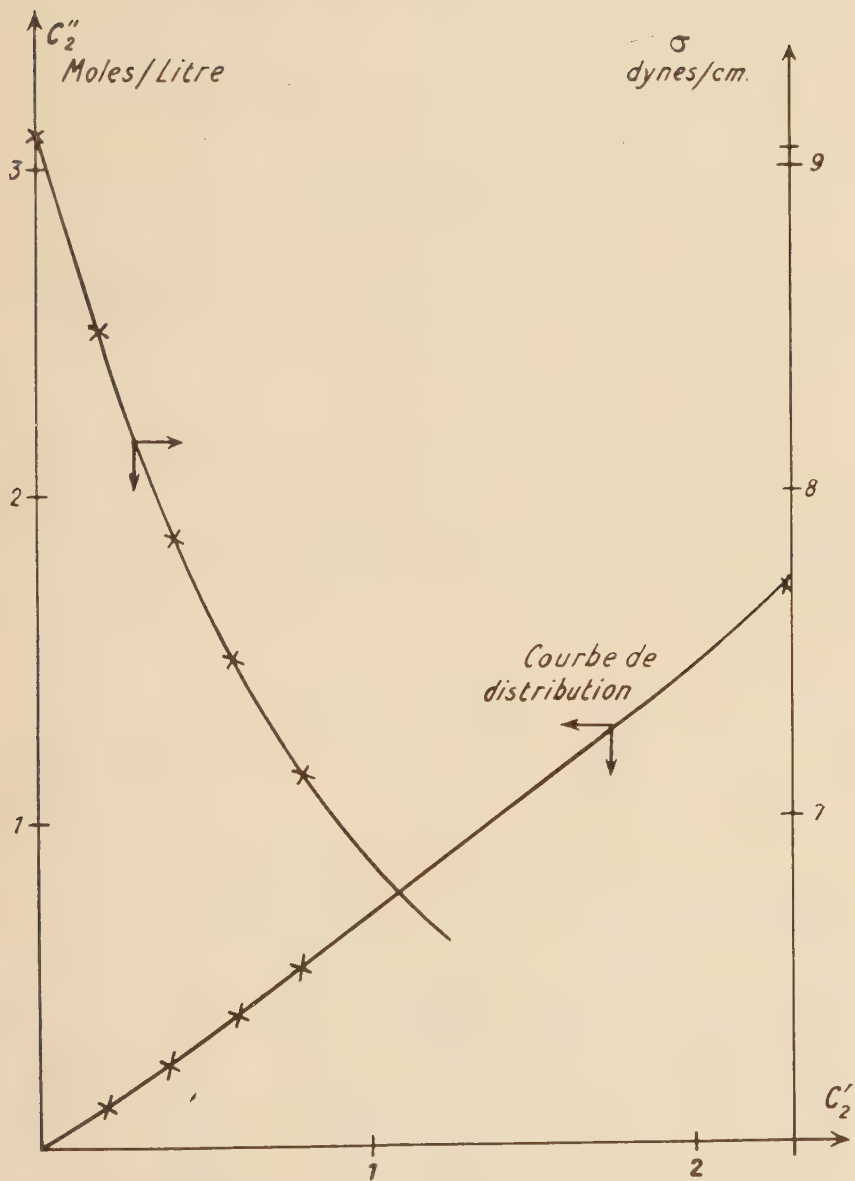


FIG. 3. — Système Eau-Acide Acétique-Méthylcyclohexanone. Courbe de distribution et courbe des variations de la tension interfaciale avec la concentration molaire du soluté dans la phase aqueuse.

La valeur limite H_0 , à dilution infinie, du coefficient de distribution du soluté entre les deux phases (rapport des concentrations molaires du soluté dans la phase solvant et dans la phase aqueuse) et la valeur de l'activité capillaire du soluté à l'interface Eau-Solvant, en concentrations molaires $\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial C_2}\right)_0$ furent donc déterminées. A partir de ces valeurs, pour chaque système Eau-Acide-Solvant, furent calculées les valeurs des trois grandeurs suivantes :

— Les valeurs de la constante de partage m déduites des valeurs correspondantes de H par la relation (15) (Col. 4).

— Celles de l'énergie de transfert du soluté Λ_2 (Col. 5) déduites des valeurs de m par la relation (10).

— Les valeurs de l'activité capillaire du soluté, par rapport au titre molaire du soluté dans la phase aqueuse (Col. 7) déduites des valeurs correspondantes en concentrations molaires.

L'ensemble de ces résultats est reproduit dans les tableaux 1, 2, 3. Nous les commentons plus loin.

Pour les systèmes Eau-Acétone-Solvant, seul le lien entre la constante de partage du soluté et la tension interfaciale du couple correspondant Eau-Solvant a été mis en évidence. Aucune mesure n'a été faite. Les valeurs de la constante de partage ont été calculées à partir des valeurs des coefficients de distribution, en concentrations molaires (Col. 3) et en titres massiques (Col. 4), publiées par d'autres expérimentateurs. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 4.

TABLEAU 1
Système Eau-Acide acétique-Solvant

	1	2	3	4	5	6	7
	Solvant	σ_0 dynes/cm	H_0	m Constante de partage	Λ_2 cal/mole	$\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial C_2}\right)_0$ dynes/cm mole/litre	$\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x'_2}\right)$ dynes/cm
1	Heptane	50.7		0.01		37	2 040
2	Tétrachlorure de car- bone	45	0.004 4	0.024	2 180		
3	Toluène	36	0.015 3	0.090	1 410	14.8	820
4	Benzène	35	0.019 7	0.097	1 365	14	780
5	Chloroforme	32	0.040 3	0.18	1 000		
6	Nitrobenzène	25.7 (14)	0.063 3	0.36	600	7.60 (17)	420
7	Éther Isopropylique . .	18.5	0.185	1.44	— 210	5	280
8	Acétate de Butyle . . .	14.5	0.30 (18)	2.18	— 460		
9	Acétate d'Amyle	14.2	0.27	2.20	— 460		
10	Méthylisobutylcétone . .	10.8	0.505	3.12	— 680	3.16	175
11	Méthylcyclohexanone . .	9.1	0.705	4.75	— 910	2.9	160
12	Éthyl Acétate	6 (16)	0.84 (20)	4.00	— 810		
13	Isobutanol	1.8 (15)	1.18 (19)	3.64	— 750		

Les numéros entre parenthèses indiquent les références de la valeur correspondante.

TABLEAU 2
Système Eau-Acide propionique-Solvant

	1 Solvant	2 σ_0 dynes/cm	3 H_0	4 m	5 Λ_2 cal/mole	6 $\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial C_2'}\right)_0$	7 $\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x_2'}\right)_0$
1	Heptane	50.7		0.1		102	5 650
2	Tétrachlorure de carbone	45	0.038	0.20	930		
4	Benzène	35	0.128	0.63	270	40	2 200
5	Chloroforme	32	0.24	1.07	— 40		
6	Nitrobenzène	25.7	0.40	2.25	— 470		
7	Éther isopropylique	18.5	0.70	5.50	—1 000	15.9	880
10	Méthylisobutylcétone	10.8	2.12	13	—1 500		
11	Méthylcyclohexanone	9.1	2.44	16.5	—1 640	8.65	480
12	Éthyl Acétate	6	2.14	10	—1 350		

TABLEAU 3
Système Eau-Acide butyrique-Solvant

	1 Solvant	2 σ_0 dynes/cm	3 H_0	4 m	5 Λ_2 cal/mole	6 $\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial C_2'}\right)_0$	7 $\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x_2'}\right)_0$
1	Heptane	50.7		1		314	17 400
2	Tétrachlorure de carbone	45	0.36	1.9	— 360		
4	Benzène	35	0.83	4.1	— 825	120	6 600
5	Chloroforme	32	1.42	6.3	—1 075		
6	Nitrobenzène	25.7	1.8	10.5	—1 400		
7	Éther Isopropylique	18.5	3.5	25	—1 880	48.3	2 680
11	Méthylcyclohexanone	9.1	11.8	56	—2 380	26.7	1 480
12	Éthyl Acétate	6	5,5	26	—1 900		

TABLEAU 4
Système Eau-Acétone-Solvant

	1 Solvant	2 σ_0 dynes/cm	3 H_0	4 P_0	5 m	6 Λ_2 cal/mole
1	Hexane	51,2		0,28 (21)	1,34	— 174
2	Heptane	50,7		0,25 (21)	1,39	— 192
3	Sulfure de carbone	48,4			1,65 (23)	— 300
4	Tétrachlorure de carbone	45	0,41 (20)		2,10	— 439
5	Toluène	36	0,56 (20)		3,30	— 713
6	Benzène	35		0,80 (21)	3,46	— 740
7	Chloroforme	32,8			18,5 (23)	—1 725
8	Acétate d'Amyle	14,5		1,50 (23)	10,8	—1 250
9	Méthylisobutylcétone	10,8		2,36 (24)	11,70	—1 470
10	Éthyl Acétate	6		1,52 (23)	5,90	—1 060
11	Méthyl Acétate	1,5		1 (23)	2,45	— 535

3 — L'ACTIVITÉ CAPILLAIRE DES ACIDES GRAS AUX INTERFACES LIQUIDE-LIQUIDE

A — Résultats expérimentaux

L'activité capillaire de chacun des acides (acétique, propionique et butyrique) a été déterminée pour un certain nombre de couples eau-solvant.

Sur la figure 4 sont reproduites, pour chacun de ces couples, les courbes de variation du logarithme décimal de l'activité capillaire avec le nombre d'atomes de carbone n de la molécule d'acide.

On constate que les points expérimentaux se disposent correctement sur des droites, chacune étant relative à un couple eau-solvant. **Ce résultat généralise, aux interfaces liquide-liquide, la loi énoncée par Duclaux et Traube [1.2] sur la variation linéaire du logarithme de l'activité capillaire des acides gras avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule d'acide, à la surface libre d'une solution aqueuse.**

Les pentes de ces droites sont sensiblement égales, de l'ordre de 0,5, l'activité capillaire étant exprimée par rapport aux titres molaires; ce qui correspond à un coefficient de Traube, exprimé par rapport aux concentrations molaires de 2,8.

Sur la figure 5 sont reproduites, pour chaque acide, les courbes de variations du logarithme de l'activité capillaire avec la tension interfaciale σ_0 du couple eau-solvant. On constate que cette grandeur décroît quand σ_0 décroît. Elle tend vers $-\infty$ quand σ_0 tend vers zéro, car pour cette valeur les deux phases deviennent identiques et l'activité capillaire est nulle. **Pour les valeurs de σ_0 supérieures à 9 dynes/cm ces courbes sont assimilables à des droites.** Les pentes de ces droites correspondant à l'acide propionique et à l'acide butyrique sont égales. La pente de la droite relative à l'acide acétique est un peu plus grande.

L'ensemble des relations expérimentales linéaires, présentées par les figures 4 et 5, peut être exprimé algébriquement par l'unique relation empirique, valable pour les acides propionique et butyrique :

$$\log \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x_2'} \right)_0 = 0,026 \sigma_0 + 0,5 (n - 1) + 1,5 \quad (I.30)$$

Pour l'acide acétique le coefficient de σ_0 est de 0.028.

B — Interprétation des résultats

Nous allons maintenant montrer que la relation théorique (27) établie dans le chapitre précédent, rend compte de la relation empirique obtenue (30). Nous expliquerons ensuite la légère déviation relative à l'acide acétique et un résultat partiel obtenu par WARD [13].

Nous allons évaluer numériquement chacun des termes de la relation (27) qui, en logarithmes décimaux, s'écrit :

$$\log \left(- \frac{\partial \sigma}{\partial x_2'} \right)_0 = \frac{\omega_2 \log e}{RT} \sigma_0 + \frac{\Phi_2' \log e}{RT} - \frac{\Phi_2^e \log e}{RT} + \log \frac{RT}{\omega_0} \quad (I.31)$$

Si l'orientation d'une molécule d'acide gras à l'interface eau-solvant est celle d'un cylindre dressé verticalement, le groupe COOH étant

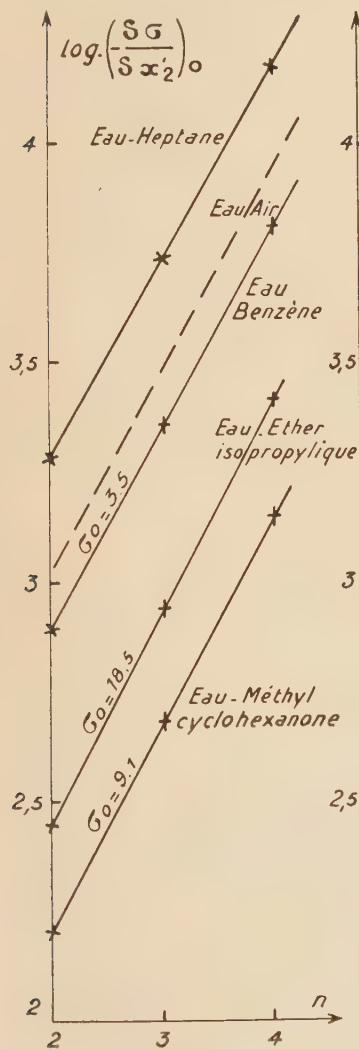


FIG. 4



FIG. 5

Activité capillaire des acides gras à l'interface Eau-Solvant. Variation avec le nombre d'atomes de carbone n de l'acide. Variation avec la tension interfaciale σ_0 du couple Eau-Solvant.

piqué dans l'eau et la chaîne carbonée dans le solvant, son encombrement superficiel ω_2 est indépendant de la longueur de la chaîne et sa valeur est d'environ $24 \text{ \AA}^2$. Le premier terme de (31) a alors pour valeur :

$$\frac{24 \times 10^{-16} \times 0,434 \times 6 \times 10^{23}}{8,32 \times 10^7 \times 293} = 0,026 \sigma_0 \quad (1.32)$$

Cette valeur concorde bien avec celle du premier terme de la relation empirique (30). A dilution infinie, l'orientation d'une molécule d'acide gras à l'interface eau-solvant est donc bien celle d'un cylindre dressé verticalement.

Les valeurs des énergies de mélange Φ'_2 de chacun des acides dans l'eau, à dilution infinie, ont été déterminées par HANSEN [41]. Les valeurs des seconds termes de la relation (31) s'en déduisent immédiatement, elles sont reproduites dans le tableau 5 :

TABLEAU 5
Énergies de mélange des acides gras dans l'eau

n	2	3	4
Φ'_2 calories/mole	690	1 420	2 150
$\frac{\Phi'_2}{RT} \log e$	0.505	1.03	1.58

On constate que ces valeurs croissent à peu près linéairement avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule d'acide. Cette variation est représentée approximativement par :

$$\frac{\Phi'_2}{RT} \log e = 0,5 (n - 1) \quad (1.33)$$

Cette valeur concorde bien avec celle du second terme de la relation empirique (30). Le coefficient de TRAUBE, aussi bien pour la surface libre d'une solution aqueuse, que pour l'interface eau-solvant n'est donc autre, à un coefficient numérique près, que la valeur de la variation de l'énergie de mélange, à dilution infinie, des acides gras dans l'eau.

Évaluons maintenant le dernier terme de la relation (31) $\log \frac{RT}{\omega_0}$. ω_0 représente l'encombrement superficiel moyen du diluant et du solvant dans la couche interfaciale eau-solvant en l'absence de soluté. Supposons que cette couche monomoléculaire soit pratiquement entièrement constituée de molécules d'eau et qu'elle prolonge le réseau quasi-cristallin de l'eau sous-jacente. La valeur de l'encombrement

superficiel molaire de l'eau se déduit alors de la densité par la formule de BELTON et EVANS [12] :

$$\omega_1 = N \cdot \pi \cdot \left(\frac{3 M_1}{4 \pi N \rho_1} \right)^{2/3} \quad (I.34)$$

où M_1 est la masse molaire de l'eau, ρ_1 sa densité et N le nombre d'Avogadro. Cette formule donne pour l'eau :

$$\omega_1 = 11.2 \times 10^{-16} \times 6 \times 10^{23} \text{ cm}^2$$

D'où la valeur du dernier terme de la relation théorique (31) :

$$\log \frac{RT}{\omega_0} = \log \frac{8.32 \times 10^7 \times 293}{11.2 \times 10^{-16} \times 6 \times 10^{23}} = 1.56 \quad (I.35)$$

On constate la concordance de cette valeur et de celle du dernier terme de la relation empirique (30). L'hypothèse faite sur la couche interfaciale eau-solvant semble donc plausible, car toute autre valeur de ω_0 supérieure à celle utilisée conduirait à une valeur de ce terme inférieure à 1.5, ce qui entraînerait une valeur négative de Φ_2^e , résultat anormal. La concordance de la valeur obtenue et de celle mesurée montre que l'énergie Φ_2^e est très faible, ce qui s'explique par l'orientation des molécules d'acides gras à l'interface. L'énergie Φ_2^e qui correspond à la formation de liaisons COOH-H₂O et de liaisons chaîne carbonée-solvant, doit être effectivement faible.

Finalement la relation théorique (27) s'écrit en valeurs numériques :

$$\log \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x_2'} \right)_0 = 0.026 \sigma_0 + 0.5 (n - 1) + 1.56 \quad (I.36)$$

On obtient donc une identité complète des trois premiers termes de la relation empirique (30) et théorique (27). Cette identité justifie donc l'hypothèse de la couche monomoléculaire d'adsorption utilisée pour établir l'expression de l'énergie d'adsorption (20). La relation théorique (27) obtenue permet donc de prévoir la variation de la tension interfaciale de deux liquides non-miscibles avec la nature du soluté distribué entre les deux phases.

Pour les acides propionique et butyrique, l'activité capillaire est grande et l'utilisation de l'expression (27) est raisonnable. Pour l'acide acétique et pour les faibles valeurs de σ_0 l'activité capillaire est faible et l'on ne peut utiliser la relation (27) pour interpréter les variations de l'activité capillaire, mais il faut utiliser la relation (28). En supposant la quantité $x_{10}^e + x_{30}^e$ m peu différente de l'unité, la couche interfaciale eau-solvant étant formée pratiquement uniquement de molécules d'eau ($x_{10}^e = 1.$), comme nous venons de le montrer, nous avons recalculé les valeurs de :

$$\log \left[\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x_2'} \right)_0 + \frac{RT}{\omega_0} \right]$$

en utilisant pour RT/ω_0 la valeur donnée par (35). Les valeurs ainsi obtenues se disposent correctement sur une parallèle aux droites relatives à l'acide butyrique et à l'acide propionique (fig. 5).

La solubilité des acides gras dans l'eau décroît très rapidement quand le nombre d'atomes de carbone de la molécule augmente. Les acides dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 14 sont insolubles dans l'eau. Mais ils sont au contraire très solubles dans les solvants organiques. On ne peut plus alors définir d'activité capillaire par rapport à la phase aqueuse, par contre on peut définir une par rapport au solvant.

C'est ainsi que WARD [13] a montré que pour les acides laurique, palmitique et stéarique, l'activité capillaire de ces acides, insolubles dans l'eau, à l'interface eau-hexane est indépendante de la longueur de la chaîne. La valeur de l'activité capillaire, par rapport à l'hexane, obtenue par WARD est de :

$$\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial c_2''}\right)_0 = 20 \frac{\text{dynes/cm}}{\text{moles/litre}} \quad \log \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x_2''}\right)_0 = 2,36$$

Ce résultat n'est pas en contradiction avec nos propres résultats. En effet, à l'interface eau-heptane, les valeurs de l'activité capillaire rapportées à l'heptane (calculées par 29) décroissent quand la longueur de la chaîne augmente, comme le montrent les valeurs du tableau 6.

TABLEAU 6

Activités capillaires des acides à l'interface Eau-Heptane

n	2	3	4
$\log \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x_2''}\right)_0$	5.51	4.75	4.24

On est amené à penser que lorsque la longueur de la chaîne carbonée de l'acide augmente, l'activité capillaire rapportée à la phase solvant tend vers une limite. En effet, l'activité capillaire est reliée à l'énergie de mélange de l'acide dans le solvant par une relation identique à (27) soit :

$$\text{Log} \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial x_2''}\right)_0 = \frac{\sigma_0 \omega_2}{RT} + \frac{\Phi_2''}{RT} - \frac{\Phi_2^c}{RT} + \text{Log} \frac{RT}{\omega_0} \quad (\text{I.37})$$

L'activité capillaire devient bien constante pour les acides à longue chaîne car le produit $\sigma_0 \omega_2$ est indépendant de la longueur de cette chaîne et la chaleur de mélange d'un acide à longue chaîne dans un solvant paraffinique devient rapidement indépendante de la longueur de la chaîne. Les résultats de WARD ne sont donc pas en contradiction avec les nôtres.

4 — RELATION ENTRE LA CONSTANTE DE PARTAGE DU SOLUTÉ ET LA TENSION INTERFACIALE DU COUPLE EAU-SOLVANT

A. — Résultats expérimentaux.

Nous avons, dans le chapitre précédent, laissé entrevoir l'existence d'une relation entre la constante de partage m du soluté (10) et la tension interfaciale du couple diluant-solvant, quand, pour une solution donnée (Diluant + soluté), on faisait varier la nature du solvant. Les résultats expérimentaux obtenus permettent de mettre en évidence cette relation.

Pour les trois acides (acétique, propionique et butyrique), sur la figure 6, sont tracées les courbes des variations du logarithme décimal de la constante de partage $\log m$ avec la tension interfaciale Eau-Solvant σ_0 . Comme il est indiqué sur la figure, chaque courbe est relative à un acide.

Ces courbes, d'allure semblable, se décomposent en trois sections.

Pour les valeurs de σ_0 supérieures à 9 dynes/cm, les points expérimentaux se disposent sur une droite de pente négative.

Pour les valeurs de σ_0 comprises entre 1.5 et 9 dynes/cm, les points expérimentaux se disposent sur un segment de droite de pente positive.

Pour les valeurs de σ_0 inférieures à 1.5 dynes/cm, le logarithme de la constante de partage décroît très rapidement jusqu'à la valeur zéro. En effet pour $\sigma_0 = 0$, les deux phases deviennent identiques et la constante de partage tend vers la valeur 1.

Pour les trois acides et pour les portions de courbe assimilables à des droites, on constate que des parallèles à l'axe des ordonnées découpent sur chaque faisceau des segments égaux. Cette propriété a pour corollaires :

— que les droites de chaque faisceau sont concourantes, ce que l'on vérifie bien,

— que les valeurs des pentes de ces droites varient linéairement quand on passe d'un acide au suivant.

Les droites relatives à $\sigma_0 > 9$ dynes/cm ont respectivement pour équations :

$$\begin{array}{ll} n = 2 & \log m = -0,064 \sigma_0 + 1,25 \\ n = 3 & \log m = -0,053 \sigma_0 + 1,75 \\ n = 4 & \log m = -0,042 \sigma_0 + 2,20 \end{array} \quad (I.38)$$

Les pentes de ces droites croissent linéairement de 0.011 quand on passe d'un acide au suivant.

La variation exponentielle de la constante de partage m avec la tension interfaciale σ_0 traduit une variation linéaire de l'énergie libre de transfert, à dilution infinie, d'une mole de soluté de la phase aqueuse dans le solvant, en vertu de la relation (10), que l'on écrit encore :

$$\Delta_2 = -RT \log m \quad (I.39)$$

Les relations numériques correspondantes entre Λ_2 et σ_0 s'écrivent :

$$\begin{array}{ll} n = 2 & \Lambda_2 = 86,5 \sigma_0 - 1\,680 \text{ cal/mole} \\ n = 3 & \Lambda_2 = 71,5 \sigma_0 - 2\,300 \\ n = 4 & \Lambda_2 = 56,5 \sigma_0 - 2\,930 \end{array} \quad (I.40)$$

Pour les valeurs de σ_0 inférieures à 9 dynes/cm, nous disposons de

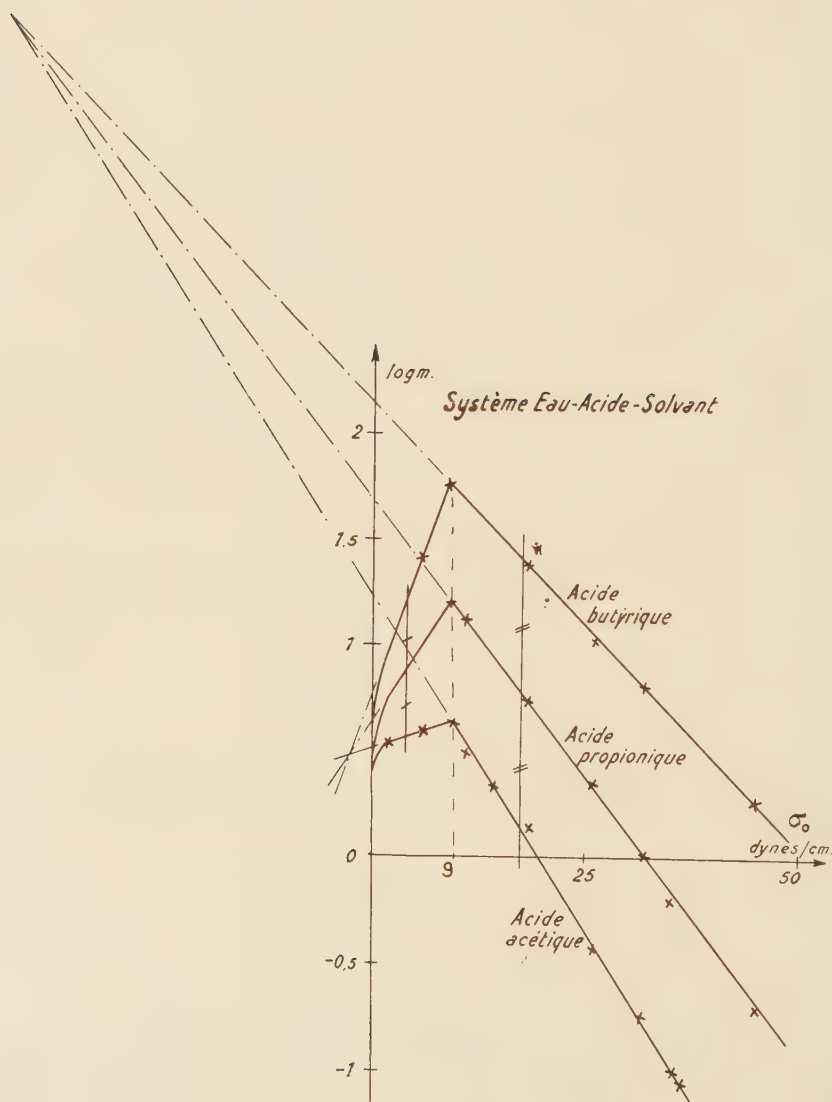


FIG. 6. — Variation de la constante de partage des acides gras entre l'eau et un Solvant avec la tension interfaciale du couple Eau-Solvant.

trop peu de valeurs pour nous permettre d'écrire une relation numérique.

Pour les systèmes Eau-Acétone-Solvant, la courbe des variations du logarithme de la constante de partage avec la tension interfaciale Eau-Solvant, représentée sur la figure 7, a une allure identique à celles relatives aux acides gras. Elle se décompose bien en trois sections, dont deux sont des segments de droite de pente respectivement négative et positive. L'abscisse du maximum est de 10 dynes/cm. Il faut signaler l'existence d'un point aberrant pour le système Eau-Acétone-

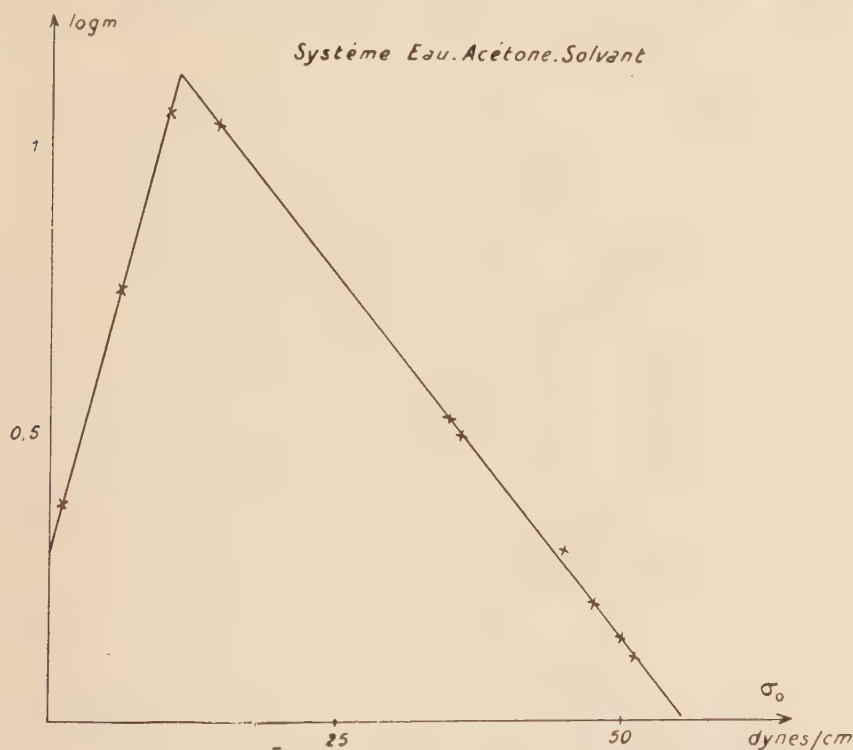


FIG. 7. — Variation de la constante de partage de l'Acétone entre l'eau et un solvant avec la tension interfaciale du couple Eau-Solvant.

Chloroforme. La valeur très grande de la constante de partage étant due à une association, par liaison hydrogène, entre les molécules d'acétone et de chloroforme.

B — Tentatives d'interprétation

Les courbes, qui viennent d'être présentées, mettent nettement en évidence l'existence d'un lien entre la constante de partage du soluté ou son énergie de transfert d'une phase à l'autre et la tension interfaciale du couple Diluant-Solvant.

Les points que l'on voudrait pouvoir expliquer sont essentiellement les suivants :

- la variation linéaire de $\log m$ avec $-\sigma_0$ pour les valeurs de $\sigma_0 > 10$ dynes/cm,
- la variation linéaire de la pente de ces droites avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule d'acide gras,
- la cassure nette de ces courbes pour les valeurs de σ_0 voisines de 10 dynes/cm.

Disons tout de suite que nous n'avons pour aucun de ces points d'explication à proposer qui paraisse absolument satisfaisante. Nous nous bornerons surtout à indiquer les difficultés rencontrées dans les tentatives d'interprétation.

Qualitativement, la tension interfaciale de deux liquides non-miscibles peut être considérée comme une mesure de la différence de nature de ces deux corps. Elle est d'autant plus grande que cette différence de nature est plus grande. Ainsi la tension interfaciale Eau-Heptane est grande ($\sigma_0 = 50.7$ dynes/cm), l'eau est un composé polaire et l'heptane un hydrocarbure aliphatique, par contre la tension interfaciale Eau-Méthylisobutylcétone est faible ($\sigma_0 = 10.8$ dynes/cm).

Si un soluté est distribué entre les deux phases, il aura tendance à s'accumuler dans la phase dont la nature est la plus voisine de la sienne. Ainsi pour le système Eau-Heptane, l'acide acétique, composé ayant un certain caractère polaire, se concentre dans la phase aqueuse ($m = 0.01$) plus que l'acide butyrique ($m = 1$) ou l'acétone ($m = 1$). Par contre, pour le système Eau-Méthylisobutylcétone dont la tension interfaciale est faible, les solutés se concentrent plus dans le solvant. Il est donc naturel que la constante de partage du soluté croisse quand la tension interfaciale σ_0 décroît. Ceci étant valable pour les valeurs de σ_0 supérieures à 10 dynes/cm.

L'existence de ce lien linéaire entre le logarithme de la constante de partage du soluté et la tension interfaciale du couple diluant-solvant fournit donc une indication pour le choix du solvant à utiliser pour extraire le soluté d'une solution donnée. Une voie nouvelle pour la prédiction de la valeur de la constante de partage d'un soluté entre deux phases liquides peut donc être trouvée par une étude systématique des relations entre la constante de partage et la tension interfaciale du couple diluant-solvant.

L'interprétation qui vient d'être donnée est purement qualitative, une interprétation quantitative peut-elle être obtenue? L'énergie de transfert Λ_2 d'une mole de soluté d'une phase dans l'autre est égale à la différence des énergies molaires de mélange du soluté dans les deux phases, à dilution infinie (Relation 11) :

$$\Lambda_2 = \Phi_2'' - \Phi_2'$$

Chacune de ces énergies de mélange peut être considérée comme une mesure de l'écart à l'idéalité de la solution correspondante.

HILDEBRAND [25] a élaboré une théorie de la solubilité dans laquelle la déviation à la loi de RAOULT, pour les solutions non polaires, est

considérée comme étant due principalement à la différence des pressions internes des deux liquides. Suivant cette théorie, deux liquides ayant des pressions internes égales donnent des solutions idéales, dans les autres cas, la déviation à l'idéalité est approximativement proportionnelle à la différence des pressions internes des deux liquides purs. La pression interne d'un liquide est une mesure de la cohésion entre les molécules et HILDEBRAND a montré qu'il existe un lien entre la pression interne et la tension superficielle d'un liquide non polaire. Ainsi d'après la théorie de la solubilité de HILDEBRAND, la déviation à l'idéalité d'une solution binaire, donc l'énergie de mélange, est ainsi proportionnelle à la différence des tensions superficielles des liquides purs.

LANGMUIR [26] a précisé cette conception par son principe des actions superficielles indépendantes. Ce principe postule que l'énergie intermoléculaire d'une solution peut être obtenue en sommant les énergies superficielles des différentes surfaces en contact. D'après ce principe, l'énergie du soluté, dans un liquide, pourrait être considérée comme égale au produit de l'aire d'une mole de soluté par l'énergie d'adhésion, par unité de surface, soit :

$$\Phi'_2 = S_2 (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}^*)$$

où σ_1 est la tension superficielle du diluant, σ_2 du soluté et σ_{12}^* est une mesure de l'énergie de contact entre une mole de soluté et le diluant l'entourant. σ_{12}^* est différent de la tension interfaciale des deux corps qui est nulle, les corps étant complètement miscibles.

Cette expression de l'énergie de mélange, en termes d'énergies superficielles, a été utilisée par BUTLER, THOMSON et MAC LENNAN [27] pour interpréter les variations des énergies de mélange des alcools et des acides gras dans l'eau avec le nombre d'atomes de carbone de ces molécules. Cette variation s'interprétant comme une variation de l'aire de la molécule :

$$\Delta \Phi'_2 = \Delta S_2 (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}^*)$$

La variation de l'aire d'une molécule d'acide gras quand on passe d'un acide au suivant est de $22 \text{ \AA}^2$ (WARD [28]). La tension superficielle de l'eau σ_1 est de 72 dynes/cm; celle d'un acide gras est pratiquement indépendante de la longueur de la chaîne et est égale à 25 dynes/cm. Comme valeur de σ_{12}^* , on adopte celle de la tension interfaciale des hydrocarbures saturés avec l'eau, soit 51 dynes/cm. La valeur ainsi calculée de $\Delta \Phi'_2$ est de :

$$\Delta \Phi'_2 = \frac{22 \times 10^{-16} \times 6 \times 10^{23} \times 600}{8,32 \times 10^7 \times 293} (72 + 25 - 51) = 1460 \text{ cal/mol/CH}_2$$

Or la valeur mesurée de $\Delta \Phi'_2$ est 730 Cal/mole/CH₂. Elle est précisément égale à la moitié de la valeur calculée. Nous retrouverons cette coïncidence plus loin.

Il était tentant d'interpréter de cette manière l'énergie de transfert

comme la différence d'énergies de mélange exprimées en termes d'énergies superficielles. Mais cette méthode de calcul ne peut être appliquée à l'énergie de mélange du soluté dans le solvant. En effet, si l'énergie de mélange d'un acide dans l'eau croît quand on passe d'un acide au suivant, l'énergie de transfert Δ_2 décroît, de même que l'énergie de mélange dans le solvant, résultat difficilement interprétable par la théorie de LANGMUIR. Il n'est donc pas possible d'interpréter la courbe $\log m = f(\sigma_0)$ par le principe des actions superficielles de LANGMUIR. Néanmoins les pentes de ces droites (38) croissent linéairement de 0,011 quand on passe d'un acide au suivant. Cette pente a les dimensions d'une surface divisée par RT. En interprétant cette variation de pente comme une variation de l'aire de la molécule d'acide, on trouve :

$$\frac{\Delta S_2}{RT} \log e = \frac{22 \times 10^{-16} \times 6 \times 10^{23}}{8,32 \times 10^7 \times 300} \times 0,434 = 0,022$$

on trouve précisément, comme dans le cas de l'énergie de mélange dans l'eau, une valeur exactement égale au double de la valeur expérimentale. Bien que nous n'ayons pas réussi à interpréter la variation linéaire de $\log m$ avec σ_0 , nous avons cru intéressant de signaler cette coïncidence.

TABLEAU 7

1	2	3	4	5	6
Solvant	σ_0 dynes/cm	Solubilité dans l'eau Moles/litre	σ_3 dynes/cm	$\sigma_1 - \sigma_3$	$(\sigma_1 - \sigma_3) - \sigma_0$
Heptane	50,7	(29) 0,000 5	(29) 20,3	51,7	1
Tétrachlorure de carbone.	45	0,005	27	45	0
Toluène	36	0,005	29,3	42,7	6,7
Benzène	35	0,007 3	28,4	43,6	8,6
Chloroforme	32	0,068	26,3	45,7	13,7
Nitrobenzène.	25,7	0,015 5	43,7	28,3	2,6
Éther isopropylique . . .	18,5	0,02			
Acétate d'amyle.	14,5	0,014			
Méthylisobutylcétone . . .	10,8	0,19	23,5	48,5	38
Méthylcyclohexanone . . .	9,1	0,16			
Aniline.	6,7	0,435	43,5	28,5	20
Éthyl Acétate	6	1	24,8	47	39
Isobutanol	1,8	1,28	23,4	48,6	46,8
Méthyl Acétate	1,5	4,3	25,7	46,3	42,8

Les courbes obtenues présentent toutes les quatre un maximum et même une cassure pour une valeur de la tension interfaciale σ_0 de l'ordre de 9, 10 dynes/cm. Or les valeurs de σ_0 supérieures à 10 dynes/cm correspondent à des solvants dont la solubilité dans l'eau

est faible, tandis que les valeurs σ_0 inférieures à 10 dynes/cm correspondent à des solvants dont la solubilité dans l'eau devient appréciable. C'est ce que l'on constate sur le tableau 7, où, dans la colonne 2, nous avons reproduit les valeurs des tensions interfaciales σ_0 des couples Eau-Solvant et dans la colonne 3 les valeurs de la solubilité en moles/litre de ces solvants dans l'eau. Nous pouvons encore préciser un peu plus ce point. On sait que d'après la règle d'ANTONOV, la tension interfaciale de deux liquides non-miscibles serait égale à la différence des tensions superficielles de ceux-ci :

$$\sigma_0 = \sigma_1 - \sigma_3$$

où σ_1 est la tension superficielle de l'eau et σ_3 celle du solvant, dont les valeurs sont reproduites dans la colonne 4 du tableau 7. Comme on le voit en comparant les valeurs correspondantes des colonnes 2 et 5, la règle d'ANTONOV n'est pas vérifiée, mais on constate que la déviation à la règle,

$$(\sigma_1 - \sigma_3) - \sigma_0 \quad \text{Colonne 6}$$

est d'autant plus grande que la solubilité du solvant dans l'eau est plus grande. Il y a en particulier une brusque cassure dans cette variation correspondant à la Méthylisobutylcétone ($\sigma_0 = 10.8$ dynes/cm). Il y a donc une grande concordance entre le maximum des courbes $\log m = f(\sigma_0)$ et la solubilité des solvants dans l'eau. Mais nous n'affirmons pas que cette interprétation soit totalement correcte.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DUCLAUX E., *Anu. de Chimie et de Physique*, 1878, 5, 13.
- [2] TRAUBE J., *Lieb. Ann.*, (1897), 27, 265.
- [3] LEWIS G. N. et RANDALL M., *Thermodynamics*. Mc Graw Hill, New York 1923.
- [4] GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, North Holland. Pu. Amsterdam, 1950.
- [5] DE DONDER Th. *L'affinité*, Gauthiers-villars, Paris (1936).
- [6] BAKKER G., *Théorie de la couche capillaire plane des corps purs*, Gauthier-Villars, Paris, 1911.
- [7] LANGMUIR I., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1917, 39, 1848.
- [8] HARKINS W. D., *Physical Chemistry of surface Films*, New York, 1952.
- [9] DEFAY R. et PRIGOGINE L., *Tension superficielle et absorption*, Ed. Désœer, Liège, 1952.
- [10] HARKINS W. D. et HUMPHERY E. C., *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 38, 236.
- [11] HANSEN R. S., MILLER F. A., CHRISTIAN, *Jour. Phys. Chem.*, 1955, 59, 391.
- [12] BELTON et EVANS, *Trans. Far. Soc.*, 1945, 41, 1.
- [13] WARD A. F. H., *Surface chemistry*, London, Butterworths Scientific Pu, 1949.
- [14] LANGE, *Handbook of Chemistry*, Handbook Co, 1944.
- [15] LINTON M. et SUTHERLAND K. L., *Second international congresses of surface activity*, Butterworths scientific Pu, London.

- [16] WOLF K. L., *Physik und Chemie der Grenzflächen*, Sprinter Verlag, Berlin, 1957.
- [17] GARNER F. H. et SKELLAND A. H. P., *Ind. Eng. Chem.*, 1954, 46, 1262.
- [18] GUINOT H., *Chimie et industrie*, 1929, 21, 245.
- [19] HEERTJES P. M., HOLVE W. A., TALSMA H., *Chem. Eng. Sci.*, 1954, 3, 122.
- [20] LEWIS J. B., *Chem. Eng. Sci.*, 1954, 3, 260.
- [21] SEIDELL A. et LINKE W. F., *Solubilities of inorganic and organic compound*, Supplement to the third edition, New York, D. Van Nostrand Co; 1952.
- [22] PERRY J. H., *Chem. Eng. Handbook*, p. 527, Mc Graw Hill, New York, 1950.
- [23] VENKATARAN A, JAGANNADHA RAO.; VENKATA RAO., *Chem. Eng. Sci.*, 1957, 7, 102.
- [24] OTHMER D. F., WHITE R. E., TRUEGER E. *Ind. Eng. Chem.* 1941, 33, 1240.
- [25] HILDEBRAND « Solubility » 1924.
- [26] LANGMUIR I., *Colloid. Symposium Monographs*. 1925, 3, 48.
- [27] BUTLER J. A. V., THOMSON D. W., MAC LENNAN. W. H., *Journ. Chemical Society*, (London) 1933, 674.
- [28] WARD A. F. H., *Trans. Far. Soc.*, 1946, 42, 399.
- [29] LANDOLT-BORNSTEIN, *Physikalisch-chemische Tabellen*, Berlin.

DEUXIÈME PARTIE

VITESSE DE PASSAGE D'UN CONSTITUANT A TRAVERS L'INTERFACE DE DEUX PHASES

SOMMAIRE

Dans cette seconde partie est étudié le passage d'un constituant à travers la couche interfaciale constituant la surface de séparation des deux phases. Ce phénomène est considéré comme obtenu par le jeu de deux processus consécutifs d'échange entre la couche interfaciale et chacune des phases.

L'expression de la vitesse de passage du soluté à travers l'interface des deux phases est établie en utilisant les résultats de la Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles.

Pour les systèmes ternaires de deux phases liquides, l'expression de la vitesse de passage du soluté, à travers l'interface, est établie quand il y a transferts simultanés des trois constituants.

On montre que l'on ne peut utiliser comme on le fait habituellement deux expressions de la vitesse de transfert, l'une rapportée à la phase alimentation, l'autre à la phase extracteur, mais que l'expression de vitesse rapportée à la phase extracteur constitue la meilleure approximation de l'expression exacte de la vitesse exprimée en activités.

CHAPITRE III

TRANSFERT D'UN CONSTITUANT

1 — ÉTAT DE LA QUESTION

Après avoir étudié l'équilibre de distribution du soluté entre deux phases, nous abordons maintenant l'étude du transfert de ce constituant d'une phase à l'autre.

Ces deux phases seront appelées, dans toute la suite de cette étude, phase alimentation et phase extracteur. Le transfert du soluté ayant lieu de la première phase vers la seconde. Nous nous limiterons aux systèmes isothermes et contenant au plus trois constituants.

Les phénomènes de transfert de matière rentrant dans ce cadre sont : l'évaporation d'un corps pur, l'absorption d'un gaz par un liquide non volatil, les processus inverses, condensation et désorption et l'extraction du soluté d'une solution binaire par un solvant. Pour les deux premiers phénomènes, il n'y a transfert que d'un seul constituant d'une phase à l'autre. Pour l'extraction liquide-liquide, si en l'absence de soluté le diluant et le solvant sont soit immiscibles, soit partiellement miscibles, en présence de soluté les solubilités du diluant dans la phase extracteur et du solvant dans la phase alimentation augmentent quand la teneur en soluté dans chacune des phases croît. Le transfert du soluté provoque donc nécessairement les transferts simultanés du solvant et du diluant.

Le problème du transfert du soluté d'une phase à l'autre n'a jusqu'à présent reçu de solution que dans le cas particulier où il n'y a transfert que de ce constituant, les autres étant supposés immiscibles.

De plus on admet généralement que le temps d'induction, c'est-à-dire le temps d'établissement d'un état indiscernable de l'équilibre thermodynamique de part et d'autre de l'interface, est très court devant le temps de contact. C'est l'hypothèse de l'équilibre à l'interface : les concentrations du soluté de part et d'autre de l'interface sont supposées égales à leurs valeurs à l'équilibre thermodynamique.

Mais un certain nombre de travaux font état d'écarts à l'équilibre appréciables, donc de temps d'induction non négligeables.

Cette non-réalisation instantanée de l'équilibre à l'interface est due à une résistance interfaciale non négligeable.

Déjà en 1873 pour l'évaporation des corps purs, STÉPHAN [1] mesurant des coefficients de diffusion en phase gazeuse par une technique impliquant la vaporisation d'un liquide, remarquait que l'équilibre à la surface du liquide pouvait ne pas toujours être réalisé complètement. Il suggérait que la différence entre la pression de vapeur en équilibre avec la surface du liquide et la pression réelle du gaz à la surface devait être reliée à la vitesse de vaporisation par un coefficient de proportionnalité, dont la définition précise fut donnée par MACHE [2].

Pour l'absorption d'un gaz par un liquide, la théorie des « deux films » de LEWIS et WHITMAN [3] adoptait l'hypothèse de l'équilibre à l'interface, de même que la théorie de la pénétration de HIGBIE [4]. Mais HIGBIE lui-même constatait, au cours d'expériences sur l'absorption de gaz carbonique par de l'eau, des écarts appréciables entre les quantités mesurées de CO_2 absorbé et les quantités calculées par sa théorie. Pour le même phénomène, DANCKWERTS [5], EMMERT et PIGFORD [6] et récemment JAYMOND [7], à l'Université de Nancy, par des techniques expérimentales différentes, constatèrent des écarts identiques et les attribuèrent à l'existence d'une résistance interfaciale. CHIANG et TOOR [8] constatèrent aussi l'existence d'une résistance interfaciale à l'absorption de l'oxygène par de l'eau.

Pour l'extraction liquide-liquide, WARD et BROOKS [9] étudiant par une méthode optique le transfert d'acides organiques à travers l'interface eau-toluène ne purent déceler de résistances interfaciales. Mais les résultats des expériences décrites dans la troisième partie de cette étude démontrent au contraire l'existence d'une résistance interfaciale pour ce phénomène. SCOTT, TUNG et DRICKAMER [10] pour le transfert d'acide sulfurique entre deux phases saturées euphénol et SINFELT et DRICKAMER [11] pour le transfert de soufre entre deux phases liquides, ont montré, en utilisant la méthode des indicateurs radio-actifs, l'existence de résistances interfaciales appréciables. Les travaux de LEWIS [12] et BLOKKERS [13] semblent également confirmer l'existence de telles résistances.

Dans le cas des systèmes gaz-liquide, les résistances interfaciales sont calculées par une expression de la vitesse de traversée de l'interface déduite de la théorie cinétique des gaz. Pour les systèmes liquide-liquide, SCOTT, TUNG et DRICKAMER [14] ont proposé, sans justification théorique, une expression de vitesse qui est depuis utilisée par tous les auteurs.

Nous nous proposons d'établir l'équation de la vitesse de traversée de l'interface d'un constituant, ceci aussi bien pour le cas où il n'y a transfert que d'un seul constituant que pour le cas général où il y a transferts simultanés des trois constituants. Dans cette seconde partie, nous ne considérons que le phénomène de la traversée de l'interface. Dans la troisième partie nous étudierons le processus global de transfert en tenant compte des phénomènes de transport dans chaque phase.

Lorsque deux phases sont en contact, elles sont séparées par une couche interfaciale d'épaisseur certes faible mais non nulle. Le transfert d'un constituant est donc lié à la structure de cette couche.

Certains auteurs traitent cette couche comme un milieu continu dont la composition varie progressivement depuis celle de la première phase jusqu'à celle de la seconde phase. Mais on ne peut aisément obtenir une expression de la vitesse de transfert à l'aide de ce modèle. On sait en effet que le flux de soluté, normalement à l'interface, est lié au gradient du potentiel chimique au point considéré [15] :

$$\vec{J}_2 = -b \text{ grad } \mu_2 \quad (\text{II.1})$$

Dans la couche interfaciale (fig. 1), les variations du potentiel chimique seront continues. Mais ce potentiel chimique, dans la couche, dépend non seulement du titre du soluté en chaque niveau de la couche mais encore de la tension interfaciale, par l'intermédiaire d'une fonction inconnue. Toujours par suite de la continuité de la couche le coefficient b qui est une fonction du coefficient de diffusion, varie d'un point à un autre de la couche.

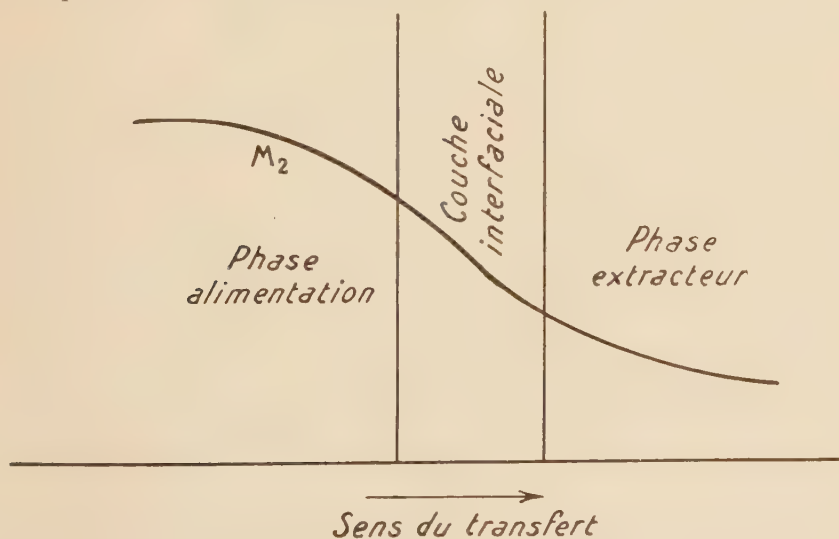


FIG. 1

Des approximations injustifiables devraient donc être faites pour expliciter la relation (1).

La seule théorie du transfert, tenant compte de la présence de la couche interfaciale, qui ait été proposée, est due à AUER et MURBACH [21].

Mais ces auteurs admettaient d'une part que le flux de soluté dans la couche interfaciale pouvait être décrit par la loi de la diffusion de FICK :

$$J_2 = -D_c \left(\frac{\partial C_2}{\partial y} \right)$$

et d'autre part que le coefficient de diffusion D_c dans la couche interfaciale était constant : Deux hypothèses qui, nous venons de le voir, ne sont pas justifiées.

La théorie du transfert, que nous allons présenter, est basée sur le modèle de la couche discontinue : On considère qu'il existe à l'inter-

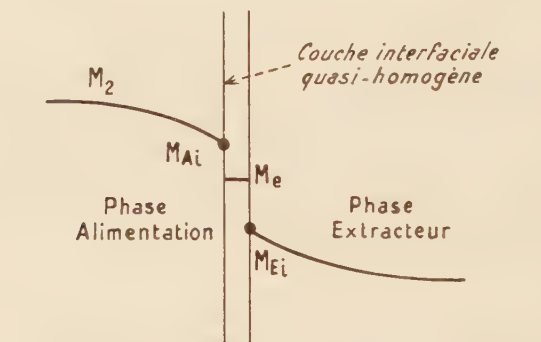
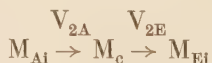


FIG. 2

face une couche intermédiaire quasi homogène de composition différente de celles des phases adjacentes. Ce modèle est d'ailleurs couramment admis : c'est la couche adsorbée à la surface des solides de la théorie de VOLMER [19] ou encore la couche mobile intermédiaire à la surface libre d'un liquide de la théorie de WYLLIE [20], modèles qui ont permis à ces auteurs d'interpréter le phénomène de l'évaporation soit d'un solide soit d'un liquide.

Étant donné ce modèle, le passage d'un constituant γ à travers cette couche peut être considéré comme obtenu par le jeu de deux processus d'échange entre la couche interfaciale et chacune des phases volumiques.

M_{Ai} et M_{Ei} étant respectivement deux points dans chacune des phases au voisinage immédiat de l'interface et M_c un point dans la couche interfaciale, le mécanisme du transfert du soluté, à travers cette couche est symbolisé par :



où V_{2A} et V_{2E} sont les vitesses d'échange entre la couche interfaciale et chacune des phases volumiques.

La méthode que nous utiliserons pour établir les expressions de ces vitesses est celle de la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Comme le souligne en effet PRIGOGINE [15], il existe, pour aborder l'étude des phénomènes irréversibles, deux méthodes qui se complètent harmonieusement : la Thermodynamique des phénomènes irréversibles donnant les relations fonctionnelles et la Théorie cinétique donnant la valeur numérique des coefficients qui figurent dans ces relations. Nous allons en rappeler très brièvement les principaux résultats.

3 — PRINCIPAUX RÉSULTATS DE LA THERMODYNAMIQUE DES PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES [15, 16]

Si le système est le siège d'une seule réaction chimique, L'Affinité A de cette réaction est liée à la chaleur non compensée de Clausius Q' et au degré d'avancement de la réaction ξ de la réaction par la relation de de DONDER [17] :

$$d Q' = A d \xi \quad (II.2)$$

et la vitesse de production d'entropie S' s'exprime en fonction de la vitesse de la réaction V par la relation :

$$\frac{d Q'}{dt} = T \frac{d S'}{dt} = A \frac{d \xi}{dt} = A \cdot V$$

Le second principe de la thermodynamique impose que la vitesse de production d'entropie soit positive, pour que la réaction soit possible, ce qui se traduit par la condition :

$$A \cdot V > 0 \quad (II.3)$$

La vitesse de la réaction V doit être une fonction de son affinité, car la nullité de celle-ci entraîne obligatoirement la nullité de la vitesse :

$$A = 0 \quad V = 0$$

Le lien le plus simple que l'on puisse établir entre A et V au **voisinage de l'équilibre** est le lien linéaire et homogène :

$$V = b A \quad (II.4)$$

Comme le montre l'inégalité (3), le coefficient d'entraînement b est positif. Cette formule est très générale en ce sens qu'elle est indépendante de toute hypothèse sur le mécanisme réactionnel, mais aussi très particulière **car elle n'est applicable qu'au voisinage de l'équilibre** (A petit devant RT)

Si le système est le siège de plusieurs réactions chimiques simultanées, l'expression de la chaleur non compensée de CLAUSIUS est de la forme :

$$d Q' = \sum_{\gamma} A_{\gamma} V_{\gamma}$$

et la vitesse de production d'entropie s'exprime en fonction des vitesses de chacun des processus par la relation :

$$T \frac{d S'}{dt} = \sum_{\gamma} A_{\gamma} V_{\gamma}$$

Au voisinage de l'équilibre, les vitesses de chacun de ces processus sont des fonctions linéaires des affinités :

$$V_{\gamma} = \sum b_{\gamma\gamma'} \cdot A_{\gamma'} \quad (\text{II.5})$$

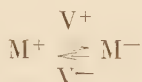
les $b_{\gamma\gamma'}$ sont appelés les coefficients d'entraînement propres et les $b_{\gamma\gamma'}$ les coefficients d'entraînement mutuels. Ces derniers satisfont au principe de réciprocité d'ONsAGER :

$$b_{\gamma\gamma'} = b_{\gamma'\gamma}$$

Revenons maintenant à l'expression (4) et explicitons le coefficient d'entraînement b . Pour cela, réécrivons l'expression (4) sous la forme :

$$V = b RT \cdot \left(\frac{A}{RT} \right) \quad (\text{II.6})$$

Pour une réaction chimique, le rapport A/RT est un nombre sans dimension, le produit bRT a donc les dimensions d'une vitesse. Or la vitesse d'un processus élémentaire :



est égale à la différence des vitesses composantes :

$$V = V^+ - V^-$$

vitesses composantes, qui sont égales à l'équilibre; soit V^* leur valeur commune à l'équilibre, appelée vitesse absolue du processus.

Au voisinage de l'équilibre, les vitesses composantes V^+ et V^- sont peu différentes de la vitesse absolue et l'on peut écrire la vitesse V sous la forme :

$$V = V^+ - V^- = V^+ \left(1 - \frac{V^-}{V^+} \right) \sim V^+ \text{Log} \frac{V^+}{V^-} \sim V^* \text{Log} \frac{V^+}{V^-} \quad (\text{II.7})$$

Il y a une grande analogie entre les expressions (6 et 7). On sait en effet d'une part que l'affinité d'une réaction s'exprime sous la forme d'un logarithme et que d'autre part le rapport des constantes cinétiques des vitesses composantes V^+ et V^- est égal à la constante d'équilibre de la réaction, grandeur qui figure également dans l'expression de l'affinité d'une réaction. Enfin bRT a les dimensions d'une vitesse comme le terme se trouvant devant le logarithme de (7). Pour de nombreux exemples dont la synthèse de l'acide iodhydrique,

qui en phase gazeuse se réduit effectivement à un processus élémentaire biparticulaire et dont l'évaporation d'un corps dont la vitesse est égale à la différence des vitesses de vaporisation et de condensation, on constate, que le rapport $\text{Log } V^+/V^-$ au voisinage de l'équilibre, calculé à partir des expressions des vitesses composantes V^+ et V^- déduites d'études expérimentales, est égal au rapport A/RT . L'analogie entre ces expressions, vérifiées pour un grand nombre de phénomènes nous permet d'écrire la relation (6) sous la forme :

$$V = V^* \cdot \frac{A}{RT} \quad (\text{II.8})$$

Cette formule proposée par PÉNELOUX est sous-entendue dans un grand nombre de travaux. (On en trouvera de nombreux exemples dans PRIGOGINE [15]).

La relation (6), mise sous la forme (8), montre que la vitesse d'un processus élémentaire, au voisinage de l'équilibre, est proportionnelle à la vitesse absolue à l'équilibre (grandeur cinétique dépendant du mécanisme réactionnel) et à l'affinité (grandeur thermodynamique indépendante du mécanisme réactionnel).

Dans la suite de cette étude nous appliquerons cette formule (8) aux processus d'échange entre la couche interfaciale et chacune des phases volumiques. La réaction globale de transfert s'effectuant par ces deux stades successifs.

Nous appliquerons ensuite la formule (5) au cas où il y a transferts simultanés des trois constituants.

4 — LE TRANSFERT ET L'ADSORPTION

Le passage du soluté de la phase alimentation à la phase extracteur, à travers la couche interfaciale, s'exprime par l'égalité :

$$-dn_{2A} = dn_{2C} + dn_{2E}$$

où la variation du nombre de moles de soluté dans la phase alimentation est égale à la somme des variations du nombre de moles de soluté dans la couche interfaciale (Adsorption) et dans la phase extracteur (Transfert).

Étant donné la faible épaisseur de la couche interfaciale, on peut se demander si la variation du nombre de moles de soluté dans la couche interfaciale n'est pas négligeable devant la variation du nombre de moles de soluté dans la phase extracteur par transfert (dn_{2E}). Dans les expériences de transfert que nous avons effectuées (cf. chap. VI), la quantité mesurée d'acide acétique ayant traversé un centimètre carré d'interface eau-toluène, au bout d'un temps de contact de 900 secondes, est de :

$$10^{-5} \text{ moles/cm}^2$$

Au bout d'un temps de contact de 1 seconde, la quantité d'acide acétique ayant traversé cette interface est de :

$$5 \times 10^{-8} \text{ moles/cm}^2$$

Cette valeur est obtenue à partir de la valeur de la résistance interfaciale calculée par les formules établies en supposant l'égalité des flux du soluté de part et d'autre de l'interface, donc en négligeant l'adsorption.

Quel est l'ordre de grandeur de la quantité d'acide adsorbée par cm^2 de surface? Admettons que la couche interfaciale soit une couche monomoléculaire de molécules d'acide dressées verticalement et juxtaposées. L'encombrement superficiel d'une molécule d'acide dans cette orientation étant de $25 \text{ \AA}^2$, le nombre de molécules juxtaposées par cm^2 de surface est de :

$$5 \times 10^{-10} \text{ moles/cm}^2$$

La variation du nombre de moles de soluté (dn_{2C}) dans la couche interfaciale est inférieure à cette quantité, l'erreur faite en négligeant l'adsorption, pour un temps de contact de une seconde, est ainsi inférieure au centième.

On peut donc raisonnablement admettre l'égalité des flux du soluté quittant une phase et pénétrant dans l'autre.

Les vitesses d'échange entre la couche interfaciale et les phases volumiques seront donc égales entre elles et égales à la vitesse de traversée de l'interface, soit :

$$V_{2A} = V_{2E} = V_2.$$

4 — LA VITESSE DE TRAVERSÉE DE L'INTERFACE

En vertu de la relation (8), les vitesses de chacun de ces processus élémentaires sont reliées aux affinités correspondantes par :

$$V_{2A} = V_{2A}^* \frac{A_{2A}}{RT}; \quad V_{2E} = V_{2E}^* \cdot \frac{A_{2E}}{RT} \quad (\text{II.9})$$

où V_{2A}^* et V_{2E}^* sont les vitesses absolues à l'équilibre de ces processus. Les vitesses d'échange entre la couche interfaciale et les phases volumiques V_{2A} et V_{2E} sont égales entre elles et égales à la vitesse du processus global, la traversée de l'interface, dont l'affinité est égale à la somme des affinités des processus intermédiaires :

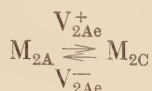
$$A_2 = A_{2A} + A_{2E}$$

Si bien que l'on a, pour le processus global :

$$V_2 = \frac{1}{\frac{1}{V_{2A}^*} + \frac{1}{V_{2E}^*}} \cdot \frac{A_2}{RT} \quad (\text{II.10})$$

La vitesse de traversée de l'interface dépend donc des valeurs relatives des vitesses absolues d'échange entre la couche interfaciale et chacune des phases volumiques.

Un raisonnement de LANGMUIR [18] nous permet d'explicitier ces vitesses : Considérons l'équilibre entre la phase A et la couche interfaciale :



Cet équilibre est interprété par LANGMUIR comme un équilibre statistique. Pendant chaque seconde, un certain nombre de moles de soluté venant de la phase A se fixent dans la couche interfaciale et un nombre égal de moles de soluté quittent la couche interfaciale et repassent dans la phase A. L'énergie d'adsorption, différence des énergies potentielles de la mole de soluté dans la couche interfaciale et dans la phase A, étant négative (ceci a été démontré dans la première partie), **le nombre de moles de soluté qui passent de la phase A dans la couche interfaciale, à l'équilibre, par seconde et par centimètre carré, soit V_{2Ae}^+ , est, selon LANGMUIR, proportionnel à la concentration molaire du soluté dans la phase A** (pour les solutions diluées) et **indépendant de l'énergie d'adsorption, soit :**

$$V_{2Ae}^+ = \alpha_A C_{2Aic} = \alpha_A \varphi_{Ai} x_{2Aic}$$

où φ_{Ai} est la densité molaire de la phase A au voisinage de l'interface. Pour les solutions plus concentrées, on remplace le titre molaire par l'activité (cf. définition 1.5), soit :

$$V_{2Ae}^+ = V_{2A}^* = \alpha_A \varphi_{Ai} a_{2Aie} \quad (II.11)$$

De même la vitesse absolue d'échange, à l'équilibre, entre la phase E et la couche interfaciale a pour expression :

$$V_{2E}^* = \alpha_E \varphi_{Ei} a_{2Eie} \quad (II.12)$$

La somme des inverses de ces vitesses, qui figure dans (10), a donc pour expression :

$$\frac{1}{V_{2A}^*} + \frac{1}{V_{2E}^*} = \frac{1}{\alpha_A \varphi_{Ai} a_{2Aie}} + \frac{1}{\alpha_E \varphi_{Ei} a_{2Eie}}$$

La constante de partage m étant égale au rapport des activités du soluté dans les deux phases à l'équilibre (cf. 1.10), l'expression précédente s'écrit encore sous la forme :

$$\frac{1}{V_{1A}^*} + \frac{1}{V_{2E}^*} = \left(\frac{m}{\alpha_A \varphi_{Ai}} + \frac{1}{\alpha_E \varphi_{Ei}} \right) \frac{1}{a_{2Eie}} = \frac{1}{l a_{2Eie}} \quad (II.13)$$

Le deuxième terme qui figure dans l'expression de V_2 est l'affinité A_2

Celle-ci est égale à la différence des potentiels chimiques du soluté dans les deux phases, au voisinage de l'interface :

$$A_2 = \mu_{2Ai} - \mu_{2Ei}$$

Remplaçant ces potentiels par leurs expressions par rapport aux activités (cf. 1.5), l'expression de A_2 s'écrit :

$$A_2 = RT \operatorname{Log} \frac{m_{a_{2Ai}}}{a_{2Ei}}$$

où a_{2Ai} et a_{2Ei} sont les activités du soluté dans chacune des phases de part et d'autre de l'interface.

Comme on est au voisinage de l'équilibre, domaine de validité de l'équation (10), $m_{a_{2Ai}}$ est peu différent de a_{2Ei} et le logarithme peut être remplacé par le premier terme de son développement en série, soit :

$$\frac{A_2}{RT} = \frac{m_{a_{2Ai}} - a_{2Ei}}{a_{2Ei}} \quad (\text{II.14})$$

Compte tenu de (13 et 14), l'expression (10) de la vitesse de passage du soluté, à travers l'interface des deux phases, s'écrit :

$$V_2 = l (m_{a_{2Ai}} - a_{2Ei}) \quad (\text{II.15})$$

Il est également intéressant de l'écrire sous la forme :

$$V_2 = v \alpha_E \varphi_{Ei} (m_{a_{2Ei}} - a_{2Ei}) \quad (\text{II.16})$$

où l'on fait apparaître le coefficient v qui dépend des vitesses absolues d'échange entre les phases volumiques et la couche interfaciale :

$$v = \frac{\alpha_A \varphi_{Ai}}{\alpha_E \varphi_{Ei} m + \alpha_A \varphi_{Ai}} = \frac{V_{2A}^*}{V_{2A}^* + V_{2E}^*} \quad (\text{II.17})$$

Pour les solutions très diluées en soluté, les activités du soluté peuvent être confondues avec les titres molaires. L'expression (16) de la vitesse s'écrit alors en concentrations molaires :

$$V_2 = v \cdot \alpha_E (C_{2Ei}^* - C_{2Ei}) \quad (\text{II.18})$$

où C_{2Ei}^* est la concentration du soluté dans la phase E qui serait en équilibre avec la phase A dont la concentration en soluté est C_{2Ai} . Le produit $v \alpha_E$ est la conductance interfaciale, dont l'inverse est la résistance interfaciale :

$$R_i = \frac{1}{h} = \frac{1}{v \alpha_E} \quad (\text{II.19})$$

Dans le cas d'un échange entre une phase gazeuse et une phase liquide, remplaçant dans (18) les concentrations par les pressions partielles en vertu de la loi des gaz parfaits, on retrouve l'expression

de la vitesse obtenue par la théorie cinétique des gaz. Le coefficient relatif à l'échange entre la couche interfaciale et la phase gazeuse est égal à (22) :

$$\alpha_E = \sqrt{\frac{RT}{2_M M_2}} \quad (II.20)$$

où M_2 est la masse molaire du soluté et le coefficient ν n'est autre que le coefficient de condensation. En vertu de (17), ce coefficient apparaît comme une fonction des vitesses d'échange entre la couche interfaciale et les phases volumiques. Les théories de l'évaporation de VOLMER [19] pour les solides et de WYLLIE [20] pour les liquides admettent l'existence d'une couche de molécules plus ou moins lâchement liées à la surface, analogue à notre couche quasi homogène. Les interprétations du coefficient de condensation de ces théories, déduites respectivement de considérations énergétiques et cinétiques, sont analogues à celle donnée par l'expression (17).

L'intérêt d'utiliser la méthode de la thermodynamique des phénomènes irréversibles tient au fait que les relations obtenues sont valables pour les états condensés. Cette étude justifie donc l'utilisation de l'expression (18) dont la forme avait été proposée, sans démonstration par SCOTT, TUNG et DRICKAMER [14] pour le transfert entre deux phases liquides et elle permet d'interpréter la résistance interfaciale, par un mécanisme qui tient compte de la présence de la couche interfaciale séparant les deux phases volumiques. Les propriétés de cette couche intervenant par les coefficients α_A et α_E .

Cette étude permet aussi de montrer, qu'on ne peut interpréter, comme le font certains auteurs, la conductance interfaciale comme une conductance de diffusion. En effet, si le flux de transport au sein d'une phase est une grandeur vectorielle et la thermodynamique des phénomènes irréversibles montre que ce flux est proportionnel au gradient de potentiel chimique (1), par contre, la vitesse de traversée de l'interface est une grandeur scalaire, quand ce phénomène est considéré comme obtenu par le jeu de deux processus consécutifs d'échange entre la couche interfaciale et chacune des phases volumiques. Or ce mécanisme conduit précisément à l'expression (18) de la vitesse. On ne peut donc interpréter la conductance interfaciale comme une conductance de diffusion.

CHAPITRE IV

TRANSFERTS SIMULTANÉS DES TROIS CONSTITUANTS D'UN SYSTÈME TERNAIRE

1 — EXPRESSION DE LA VITESSE DE TRAVERSÉE DE L'INTERFACE DU SOLUTÉ

Pour un système de trois constituants, en général le diluant et le solvant, constituants essentiels des phases A et E sont partiellement miscibles. En présence de soluté, les solubilités du diluant dans la phase extracteur et du solvant dans la phase alimentation augmentent quand la teneur en soluté dans chacune des phases croît, comme le montre l'isotherme de solubilité du système (fig. 3).

Le transfert du soluté provoque donc les transferts simultanés des trois constituants.

Si V_1, V_2, V_3 sont les vitesses de traversée de l'interface de chacun des constituants et A_1, A_2, A_3 les affinités correspondantes, les relations linéaires et homogènes entre vitesses et affinités, valables au voisinage de l'équilibre (cf. 5), s'écrivent :

$$\begin{aligned} V_1 &= b_{11} A_1 + b_{12} A_2 + b_{13} A_3 \\ V_2 &= b_{21} A_1 + b_{22} A_2 + b_{23} A_3 \\ V_3 &= b_{31} A_1 + b_{32} A_2 + b_{33} A_3 \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

La vitesse V_2 de transfert du soluté apparaît comme une fonction des affinités A_1, A_2, A_3 . Nous allons montrer, qu'au voisinage de l'équilibre et pour un système ternaire, les affinités A_1 et A_3 sont proportionnelles à A_2 , donc que la vitesse V_2 est encore proportionnelle à son affinité A_2 , comme dans le cas traité précédemment. La démonstration est basée sur la propriété suivante :

Quand deux phases sont en contact, leurs compositions évoluent en décrivant chacune une branche de l'isotherme de solubilité (fig. 3). Il en est de même des compositions au voisinage de l'interface. Les titres du solvant et du diluant dans chacune des phases sont fonctions des titres correspondants du soluté et l'on peut exprimer les quatre titres du solvant et du diluant à l'aide des deux fonctions g_A et g_E :

$$\begin{cases} x_{1E} = g_E(x_{2E}) & x_{3A} = g_A(x_{2A}) \\ x_{1A} = 1 - x_{2A} - g_A(x_{2A}) & x_{3E} = 1 - x_{2E} - g_E(x_{2E}) \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

Sur l'isotherme de solubilité tracée en titres molaires, soit A le point représentatif de la composition de la phase Alimentation et E le point représentatif de la composition de la phase extracteur. Au cours du transfert les compositions de A et E évoluent comme l'indiquent les flèches (fig. 3), jusqu'en A_e et E_e qui se trouvent sur la droite

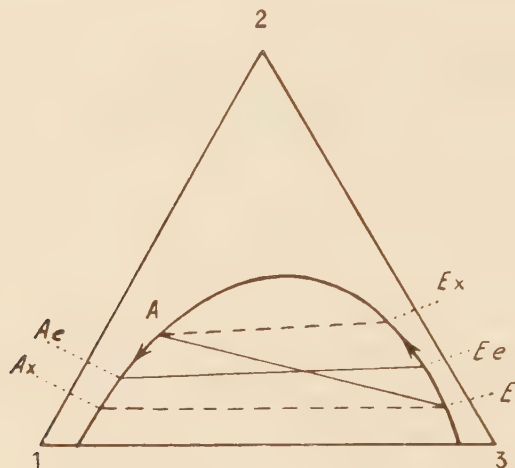


FIG. 3. — Isotherme de solubilité.

de conjugaison passant par le point représentatif de la composition globale des phases.

Tandis que, dans le précédent chapitre, nous avons exprimé l'affinité de transfert du soluté par rapport aux activités, nous exprimerons ici les affinités de transfert par rapport aux fugacités (1.3), les trois constituants jouant le même rôle.

Considérons la droite de conjugaison passant par E et recoupant l'isotherme de solubilité en A^* . Les fugacités de chacun des constituants aux points E et A^* sont égales, en particulier pour le diluant, on a :

$$f_{1E} x_{1E} = f_{1A^*} x_{1A^*}$$

L'affinité de transfert A_1 du diluant, exprimée par rapport aux fugacités, peut s'écrire de deux manières en tenant compte de l'égalité précédente (*) :

$$A_1 = \mu_{1A} - \mu_{1E} = RT \log \frac{f_{1A} x_{1A}}{f_{1E} x_{1E}} = RT \log \frac{f_{1A} x_{1A}}{f_{1A^*} x_{1A^*}} \quad (II.23)$$

Quand le titre d'un constituant varie, le coefficient de fugacité correspondant varie également, mais ses variations sont beaucoup

(*) Dans ce paragraphe, nous omettons l'indice i pour ne pas surcharger l'écriture.

plus faibles que celles des titres correspondants. Au voisinage de l'équilibre on peut confondre f_{1A} et f_{1A}^* et écrire l'affinité A_1 sous la forme approchée, obtenue en ne considérant que le premier terme du développement en série du logarithme, soit :

$$A_1 \simeq RT \frac{x_{1A} - x_{1A}^*}{x_{1A}^*}$$

En remplaçant les titres du diluant par leurs expressions en fonction des titres correspondants du soluté (22), cette expression s'écrit :

$$A_1 = RT \frac{x_{2A}^* - x_{2A} + g_A(x_{2A}^*) - g_A(x_{2A})}{x_{1A}^*}$$

Le développement de TAYLOR de la fonction g_A limité au premier terme s'écrit :

$$g_A(x_{2A}^*) - g_A(x_{2A}) = (x_{2A}^* - x_{2A}) g_A'(x_{2A})$$

où g_A' est la dérivée de g_A pour la valeur x_{2A} .

L'expression de l'affinité A_1 devient alors :

$$A_1 = RT (x_{2A}^* - x_{2A}) \left[\frac{1 + g_A'(x_{2A})}{x_{1A}^*} \right] \quad (\text{II.24})$$

De même l'affinité de transfert du soluté s'écrit en négligeant les variations de fugacité :

$$A_2 = RT \frac{x_{2A} - x_{2A}^*}{x_{2A}^*} \quad (\text{II.25})$$

L'élimination de la différence $x_{2A} - x_{2A}^*$ entre (24 et 25) conduit à la relation suivante entre les affinités A_1 et A_2 :

$$A_1 = - \frac{x_{2A}^*}{x_{1A}^*} [1 + g_A'(x_{2A})] A_2 \quad (\text{II.26})$$

Un calcul absolument identique pour l'affinité A_3 , en considérant cette fois-ci, la phase E^* en équilibre avec la phase A conduit à une relation formellement identique entre les affinités A_3 et A_2 :

$$A_3 = - \frac{x_{2E}}{x_{3E}} [1 + g_E'(x_{2E}^*)] A_2 \quad (\text{II.27})$$

reportant les expressions de A_1 et A_3 obtenues, dans la relation (21), on obtient la relation suivante entre la vitesse de passage du soluté et son affinité :

$$V_2 \simeq \left\{ -b_{12} \frac{x_{2A}^*}{x_{1A}^*} [1 + g_A'(x_{2A})] + b_{22} - b_{23} \frac{x_{2E}}{x_{3E}} [1 + g_E'(x_{2E}^*)] \right\} A_2 \quad (\text{II.28})$$

Ainsi, lorsqu'il y a transferts simultanés des trois constituants d'un système ternaire, la vitesse de traversée de l'interface du soluté

est proportionnelle à son affinité, comme dans le cas où il n'y a transfert que du soluté, et cette vitesse est toujours de la forme, comme en (15) :

$$V_2 = l (m a_{2Ai} - a_{2Ei}) \quad (\text{II.29})$$

Nous venons de voir, que pour un système ternaire, la vitesse de transfert de chaque constituant est proportionnelle à l'affinité correspondante. Il n'est pas sans intérêt d'observer que cette propriété n'est pas générale. Ainsi dans le cas de la saturation mutuelle de deux liquides partiellement miscibles, on montrerait par un raisonnement identique à celui qui vient d'être fait, que la vitesse de saturation de chacun des deux constituants n'est pas uniquement proportionnelle à l'affinité qui lui correspond. On ne peut donc traiter séparément les vitesses de saturation de chacun des constituants, ce qui n'avait pas retenu l'attention des auteurs ayant étudié ce phénomène.

2 — EXPRESSION DE LA VITESSE EN CONCENTRATIONS

L'expression (29) de la vitesse de passage du soluté, à travers l'interface, n'est pas utilisable pratiquement, car pour les systèmes ternaires on ne détermine pas la composition d'une phase en activités, mais pratiquement par les concentrations molaires ou massiques des constituants. Nous allons donc transformer l'expression (29) en concentrations.

Cette expression (29) peut s'écrire de deux manières, la constante de partage m étant par définition constante :

$$V_2 = l (a_{2Ei}^* - a_{2Ei}) = l m (a_{2Ai} - a_{2Ai}^*) \quad (\text{II.30})$$

où la différence $a_{2Ei}^* - a_{2Ei}$ est représentée, sur la figure 4, par le segment $|AB|$ et la différence $a_{2Ai} - a_{2Ai}^*$ par le segment $|AC|$. A chacune de ces expressions en activités correspond une expression en concentrations molaires, soit :

$$V_2 = h_E (C_{2Ei}^* - \Gamma_E C_{2Ei}) = h_A (\Gamma_A C_{2Ai} - c_{2Ai}^*) \quad (\text{II.31})$$

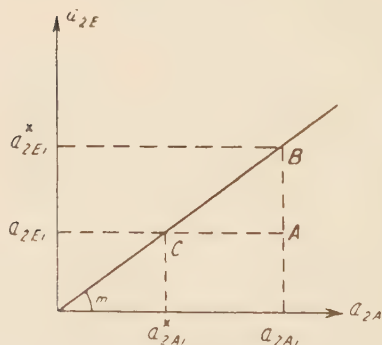


FIG. 4

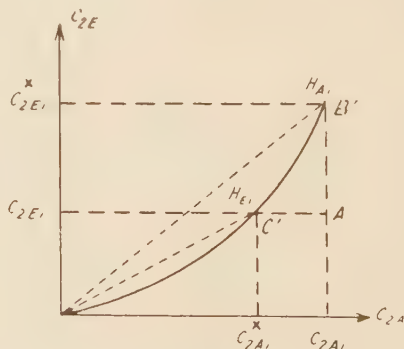


FIG. 5

où $C_{2\text{Ai}}$ et $C_{2\text{Ei}}$ sont les concentrations du soluté de part et d'autre de l'interface et où les significations des concentrations $C_{2\text{Ai}}^*$, $C_{2\text{Ei}}^*$ sont représentées sur la figure 5.

Ces expressions (31) sont obtenues en utilisant les relations entre les activités, les titres molaires (17) et les concentrations molaires et les densités molaires des phases :

$$a_{2\text{Ai}} = \gamma_{2\text{Ai}} x_{2\text{Ai}} ; C_{2\text{Ai}} = \varphi_{\text{Ai}} \cdot x_{2\text{Ai}}$$

Les conductances de vitesse h_{A} et h_{E} ont pour expressions :

$$h_{\text{A}} = l m \frac{\gamma_{2\text{Ai}}^*}{\varphi_{\text{Ai}}^*} \quad h_{\text{E}} = l \frac{\gamma_{2\text{Ei}}^*}{\varphi_{\text{Ei}}^*} \quad (\text{II.32})$$

Les termes Γ_{A} et Γ_{E} , termes correctifs, ont pour expressions :

$$\Gamma_{\text{A}} = \frac{\gamma_{2\text{Ai}}}{\gamma_{2\text{Ai}}^*} \times \frac{\varphi_{\text{Ai}}^*}{\varphi_{\text{Ai}}} \quad \Gamma_{\text{E}} = \frac{\gamma_{2\text{Ei}}}{\gamma_{2\text{Ei}}^*} \times \frac{\varphi_{\text{Ei}}^*}{\varphi_{\text{Ei}}} \quad (\text{II.33})$$

Les coefficients de distribution, par rapport aux concentrations molaires, ont respectivement pour valeurs aux points $C_{2\text{Ai}}$ et $C_{2\text{Ei}}$ (fig. 5) :

$$H_{\text{Ai}} = \frac{C_{2\text{Ei}}^*}{C_{2\text{Ai}}} = \frac{\varphi_{2\text{Ei}}^*}{\varphi_{\text{Ai}}} \times \frac{\gamma_{2\text{Ai}}}{\gamma_{2\text{Ei}}^*} \times m \quad H_{\text{Ei}} = \frac{C_{2\text{Ei}}}{C_{2\text{Ai}}^*} = \frac{\varphi_{\text{Ei}}}{\varphi_{\text{Ai}}^*} \times \frac{\gamma_{2\text{Ai}}^*}{\gamma_{2\text{Ei}}} \times m \quad (\text{II.34})$$

Les conductances h_{A} et h_{E} , les termes correctifs Γ_{E} et Γ_{A} et les coefficients de distribution H_{Ai} et H_{Ei} sont liés par :

$$\frac{h_{\text{A}}}{h_{\text{E}}} = \frac{H_{\text{Ai}}}{\Gamma_{\text{A}}} \quad \Gamma_{\text{E}} \times \Gamma_{\text{A}} = \frac{H_{\text{Ai}}}{H_{\text{Ei}}} \quad (\text{II.35})$$

Les termes Γ_{E} et Γ_{A} qui dépendent des coefficients d'activité du soluté et des densités molaires des phases, en pratique ne peuvent être calculées, les expressions (31) de la vitesse sont donc inutilisables telles quelles. Celles, que l'on utilisera pratiquement, seront les deux expressions approchées déduites de (31) en supposant les termes Γ_{A} et Γ_{E} égaux à l'unité, soit :

$$V_{2\text{E}} = h_{\text{E}} (C_{2\text{Ei}}^* - C_{2\text{Ei}}) = h (H_{\text{Ai}} C_{2\text{Ai}} - C_{2\text{Ei}}) \quad (\text{II.36})$$

$$V_{2\text{A}} = h_{\text{A}} (C_{2\text{Ai}} - C_{2\text{Ai}}^*) \quad (\text{II.37})$$

On retrouve encore les expressions de vitesse utilisées dans le cas où il n'y a transfert que d'un constituant. Le terme correctif Γ_{A} étant différé de l'unité, la relation (35) montre que **même dans le cas où la courbe de distribution est une droite, ces deux expressions ne sont pas égales**. L'une d'entre elles est donc plus voisine de la valeur V_2 que l'autre et seule celle-là doit être utilisée. Cherchons qu'elle est cette expression et pour cela étudions les valeurs relatives des

différences (38 et 39) obtenues à partir des expressions correspondantes (31, 36 et 37) :

$$V_{2E} - V_2 = h_E C_{2Ei} (\Gamma_E - 1) \quad (\text{II.38})$$

$$V_{2A} - V_2 = h_A C_{2Ai} (1 - \Gamma_A) \quad (\text{II.39})$$

La plus petite en valeur absolue de ces différences nous indiquera laquelle est des deux expressions V_{2A} ou V_{2E} , celle qu'il faut utiliser comme constituant la meilleure approximation de l'expression exacte (31).

Le rapport de (38 et 39), compte tenu de (35) s'écrit :

$$V_{2E} - V_2 = (V_{2A} - V_2) \times \frac{C_{2Ei}}{C_{2Ei}^*} \times \frac{\Gamma_E - 1}{\Gamma_E \frac{H_{Ei}}{H_{Ai}} - 1} \quad (\text{II.40})$$

Quand la courbe de distribution est une droite, le coefficient de distribution H est constant, $H_{Ei} = H_{Ai}$, la relation (40) se réduit à :

$$V_{2E} - V_2 = (V_{2A} - V_2) \times \frac{C_{2Ei}}{C_{2Ei}^*} \quad (\text{II.41})$$

Comme $C_{2Ei} < C_{2Ei}^*$ (fig. 5) on a toujours l'inégalité :

$$|V_{2E} - V_2| < |V_{2A} - V_2| \quad (\text{II.42})$$

Cette inégalité montre que l'expression approchée de la vitesse la plus voisine de la valeur exacte V_2 est V_{2E} (36). C'est donc celle qu'il faut utiliser.

Dans le cas plus général où la courbe de distribution n'est pas une droite, la figure 5 montre que le rapport H_{Ei}/H_{Ai} est toujours plus voisin de l'unité que le rapport C_{2Ei}/C_{2Ei}^* , lui-même toujours inférieur à l'unité. Au voisinage de l'équilibre, la relation (40) peut donc être assimilée à la relation (41), laquelle entraîne l'inégalité (42) et donc le choix comme expression de vitesse de l'expression de la vitesse rapportée à la phase extracteur (36).

Quel est l'intérêt d'une telle discussion? Il est essentiellement d'ordre pratique. Comme nous le verrons plus loin, on utilise généralement pour interpréter les expériences de transfert deux expressions de vitesse, l'une rapportée à la phase alimentation, l'autre à la phase extracteur, soit :

$$V_2 = K_A (C_{2A} - C_{2A}^*) = K_E (C_{2E}^* - C_{2E})$$

La discussion précédente montre que seule l'expression de vitesse par rapport à la phase extracteur, qui est la plus correcte des deux, doit conduire à des résultats expérimentaux plus faciles à interpréter.

3 — CONCLUSION

Le modèle adopté de la couche interfaciale quasi-homogène (fig. 2) séparant les deux phases volumiques permet la formulation d'une expression de vitesse de traversée de l'interface directement utilisable. Celle-ci se présente sous la forme d'un produit d'une force de transfert $HC_{2A1} - C_{2E1}$ qui ne dépend que des propriétés des phases volumiques de part et d'autre de l'interface et d'une conductance interfaciale. Cette conductance h est une fonction des conductances α_A et α_E des processus d'échange entre la couche interfaciale et chacune des phases volumiques. L'influence de l'état de cette couche sur la vitesse de traversée de l'interface intervient donc par ces conductances. Mais celles-ci ne peuvent être explicitées simplement, ce qui limite l'intérêt du modèle de surface adopté. Par contre le modèle certainement plus voisin de la réalité de la couche interfaciale progressive (fig. 1), ne permet pas la formulation de l'expression de la vitesse.

La méthode utilisée de la thermodynamique des phénomènes irréversibles présente l'intérêt de permettre le traitement de ce phénomène quand il y a transferts simultanés des trois constituants.

Nous terminerons cette étude en citant quelques valeurs de résistances interfaciales et de temps d'induction correspondants.

Nous citerons tout d'abord quelques valeurs de résistances à l'évaporation, calculées par (19 et 20) à partir des valeurs des coefficients de condensation citées par WYLLIE [21].

Liquide	CCl_4	$CHCl_3$	C_2H_5OH	CH_3OH	H_2O
Coefficient de condensation	1	0,16	0,02	0,045	0,036
Résistance interfaciale en sec/CM.	2×10^{-4}	$1,3 \times 10^{-3}$	6×10^{-3}	2×10^{-3}	$1,3 \times 10^{-3}$

Les résistances à l'évaporation sont de l'ordre de 10^{-3} sec/cm.

Nous citerons ensuite deux valeurs de résistances interfaciales à l'absorption de gaz par de l'eau :

Gaz	Résistance interfaciale	Références
Gaz carbonique	10 sec/cm	DANCKWERTS [5]
Oxygène.	17 sec/cm	CHIANG et TOOR [8]

Les résistances interfaciales gaz-liquide sont de l'ordre de 10 sec/cm. Nous citerons enfin dès maintenant la valeur de la résistance

interfaciale au transfert de l'acide acétique à travers l'interface Eau-Toluene, que nous avons déterminé (cf. chap VI), soit :

$$R_i = 400 \text{ sec/cm}$$

D'après ces valeurs des résistances interfaciales, on peut estimer pour l'absorption gaz-liquide à un dixième de seconde le temps d'induction, c'est-à-dire le temps au bout duquel un état indiscernable de l'équilibre à l'interface est réalisé et on peut estimer à 30 secondes le temps d'induction pour le transfert de l'acide acétique à travers l'interface eau-toluene. Ces temps ne sont pas en général négligeables par rapport aux temps de contact dans les appareils industriels, qui sont très courts.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] STEPHAN M. J., *Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Math-naturwiss. Kl.*, Abt. II (1873), 68-385.
- [2] MACHE H., *Sitzber. Akad. Wiss.*, Wien. (1910), 119, 1399.
- [3] LEWIS W. K., *Jour. Ind. Eng. Chem.* (1916), 8, 825.
LEWIS W. K. et WHITMAN W. G., *Ind. Eng. Chem.* (1924), 16, 650.
- [4] HIGBIE R., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* (1935), 31, 365.
- [5] DANKWERTS et KENNEDY, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* (1954), 32, 53.
- [6] EMMERT R. E. et PIGFORD R. L., *Chem. Eng. Progr.* (1954), 50, 87.
- [7] JAYMOND R., *Thèse Université de Nancy* (1958).
- [8] CHIANG S. H. et TOOR H. L., *A. I. Ch. E. Jour.* (1959), 5, 165.
- [9] WARD A. F. H. et BROOKS L. H., *Trans. Far. Soc.* (1952), 48, 1124.
- [10] TUNG L. H. et H. G. DRICKAMER, *Jour. Chem. Phys.*, 1952, 6, 20.
- [11] SINFELT J. H. et H. G. DRICKAMER, *Jour. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1095.
- [12] LEWIS J. B., *Chem. Eng. Sci.*, 1954, 3, 248.
- [13] BLOKKERS, Second International Congress of Surface Activity Butter Worths scientific Publications London, 1957.
- [14] SCOTT H. J., TUNG L. H. et DRICKAMER H. G. J., *Chem. Phys.*, 1951, 19, 1075.
- [15] PRIGOGINE L., *Étude Thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Dunod-Desoer, Liège, 1947.
- [16] PENELOUX A., *Thèse de l'université de Nancy*, 1955.
- [17] DE DONDER, *Th L'Affinité*, Gauthier-Villars, Paris, 1936.
- [18] LANGMUIR I., *J. A Mer. Chem. Soc.*, 1917, 39, 1883.
- [19] VOLMER M., *Kinétik der phasenbildung*, Dresden u Leipzig, 1939.
- [20] WYLLIE G., *Proc. Roy. Soc.*, 1949, A197, 383.
- [21] AUER P. L. et MURBACH E. W., *Journ. Chem. Physics*, 1954, 22, 1054.
- [22] SCHRAGE R. W., *A theoretical study of interphase mass Transfer*, Columbia university press. New York, 1953.

TROISIÈME PARTIE

VITESSE DIFFUSIONNELLE DE TRANSFERT
D'UN CONSTITUANT
ENTRE DEUX PHASES SEMI-INFINIES

SOMMAIRE

L'expression de la vitesse de transfert du soluté entre deux phases semi-infinies est établie en tenant compte de la résistance interfaciale, le transport du soluté dans chacune des phases se faisant par diffusion, le diluant et le solvant étant immiscibles.

Une technique expérimentale nouvelle permettant la détermination précise des résistances interfaciales à la traversée de l'interface de deux phases liquides est décrite.

Le transfert de l'acide acétique à travers l'interface Eau-Toluène est étudié et contrairement aux résultats de WARD et BROOKS, une résistance interfaciale est mise en évidence. Sa valeur est de 400 sec/cm. Le temps d'induction correspondant, c'est-à-dire le temps de réalisation d'un état indiscernable de l'équilibre à l'interface, est de 30 secondes.

CHAPITRE V

EXPRESSION DE LA VITESSE DE TRANSFERT DU SOLUTÉ

1 — EXPOSÉ DU PROBLÈME

Dans la seconde partie, nous avons étudié le passage du soluté d'un système ternaire à travers l'interface de deux phases sans nous préoccuper des phénomènes de transport du soluté au sein des phases. Nous traitons maintenant le problème du transfert du soluté d'une phase à l'autre en tenant compte de la résistance interfaciale et des phénomènes de transport dans chacune des phases, dans le cas où le transport se fait par diffusion moléculaire.

Les deux phases étant immobiles, le diluant et le solvant immiscibles aux faibles concentrations du soluté, l'équation de Fick relie le flux de soluté, par unité d'aire de surface, en chaque point d'une normale à l'interface (coordonnée y), au gradient de concentration correspondant :

$$J_2 = - D \frac{\partial C_2}{\partial y}$$

Cette expression n'est que très approchée, mais c'est la seule qui permette un traitement mathématique du phénomène. Le coefficient de diffusion D , pour les solutions diluées, peut être considéré comme constant.

L'équation aux dérivées partielles de la diffusion uni-dimensionnelle, dans un milieu isotrope, se déduit simplement de l'équation de Fick et s'écrit :

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2}$$

Cette équation a une infinité de solutions, selon les conditions initiales et les conditions aux limites. Un type de conditions aux limites impose la forme de la solution qui se présente :

- soit comme une série entière,
- soit comme une intégrale.

La première forme est obtenue pour des milieux « finis ». On entend par milieu fini, une phase suffisamment mince, pour que la

diffusion affecte toute l'épaisseur de celle-ci, pendant le temps de contact. Au contraire, si la phase est suffisamment étendue, pour que, pendant le temps de contact, la diffusion n'affecte pas toute l'épaisseur de la phase, elle sera considérée comme un milieu « semi-infini » et la solution de l'équation de la diffusion se présentera sous la forme d'une intégrale.

C'est en faisant cette hypothèse que HIGBIE [1], pour l'absorption d'un gaz par un liquide et WARD et BROOKS [2] pour l'extraction liquide-liquide, ont traité le problème du transfert du soluté en supposant toutefois réalisé l'équilibre à l'interface.

Toujours avec la même hypothèse DANKWERTS [3] a traité le problème de l'absorption accompagnée d'une réaction du premier ordre à la surface. Par contre SCOTT, TUNG et DRICKAMER [4] pour l'extraction liquide-liquide, ont traité le problème du transfert avec résistance interfaciale dans le cas où les deux phases ont une épaisseur finie. Leur solution qui se présente sous la forme d'une série entière est difficilement maniable.

Nous traitons ici, pour un système liquide-liquide, le problème du transfert du soluté, le diluant et le solvant étant immiscibles, en tenant compte de la résistance interfaciale et en assimilant les deux phases à des milieux semi-infinis de part et d'autre de leur interface. Cette hypothèse est tout à fait justifiée, car en phase liquide, les coefficients de diffusion sont très petits et les épaisseurs des couches de diffusion mesurées normalement à l'interface sont très faibles. La solution de ce problème n'avait pas encore été donnée.

Soit à l'instant initial ($t = 0$) deux phases immobiles, semi-infinies en contact le long d'une surface plane. Le transfert du soluté se fait dans le sens phase alimentation phase extracteur. Soient D_A et D_E les coefficients de diffusion supposés constants du soluté dans chacune des phases.

D_A pour la phase A $y < 0$; D_E pour la phase E $y > 0$.

A l'instant initial les concentrations molaires du soluté dans les deux phases sont désignées par :

$$\begin{aligned} t = 0 \quad C_{2A} &= C_{2A0} & y < 0 \\ C_{2E} &= C_{2E0} & y > 0 \end{aligned}$$

Pendant toute la durée du contact, les concentrations au sein des phases restent constantes et égales aux concentrations initiales. C'est la condition des phases semi-infinies.

Les conditions aux limites sont à la surface de séparation : l'égalité des flux de diffusion de part et d'autre de l'interface et de la vitesse de traversée de l'interface, dont l'expression a été établie dans la seconde partie (cf. II), soit :

$$y = 0 \quad - D_A \left(\frac{\partial C_{2A}}{\partial y} \right)_i = h (H C_{2A1} - C_{2E1}) = - D_E \left(\frac{\partial C_{2E}}{\partial y} \right)_i \quad (\text{III.1})$$

h est la conductance interfaciale et H le coefficient de distribution du soluté entre les deux phases à l'équilibre.

Les équations de la diffusion linéaire dans les deux phases sont :

$$\frac{\partial C_{2A}}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_{2A}}{\partial y^2}; \quad \frac{\partial C_{2E}}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 C_{2E}}{\partial y^2} \quad (\text{III.2})$$

Nous traiterons d'abord le problème dans le cas où le coefficient de distribution H est constant. La résolution du système d'équations différentielles (2) satisfaisant aux conditions (1) se fait par la méthode de la transformation de LAPLACE [5]. Elle est donnée en annexe à la fin du chapitre. Avant d'en exposer les résultats, nous rappellerons les résultats du même problème, obtenus avec l'hypothèse de l'équilibre à l'interface (12).

2 — RAPPEL. VITESSE DE TRANSFERT

HYPOTHÈSE DE L'ÉQUILIBRE A L'INTERFACE

L'hypothèse de l'équilibre à l'interface revient à admettre que le temps d'induction, c'est-à-dire le temps de réalisation d'un état indiscernable de l'équilibre à l'interface est extrêmement court et par conséquent que les concentrations du soluté de part et d'autre de l'interface atteignent pratiquement instantanément des valeurs correspondant à l'équilibre.

Les conditions (1) énoncées ci-dessus doivent alors être remplacées par les deux conditions suivantes :

$$-D_A \left(\frac{\partial C_{2A}}{\partial y} \right)_i = -D_E \left(\frac{\partial C_{2E}}{\partial y} \right)_i; \quad H C_{2Aie} = C_{2Eie} \quad (\text{III.3})$$

La résolution du système d'équations (2) satisfaisant aux conditions (3) conduit alors aux deux expressions suivantes des flux du soluté de part et d'autre de l'interface :

$$\begin{aligned} -D_A \left(\frac{\partial C_{2A}}{\partial y} \right)_i &= l_A (C_{2Ao} - C_{2Aie}) \\ -D_E \left(\frac{\partial C_{2E}}{\partial y} \right)_i &= l_E (C_{2Eie} - C_{2Eo}) \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

Les conductances instantanées de diffusion dans chacune des phases l_A et l_E varient comme l'inverse de la racine carrée du temps de contact :

$$l_A = \left(\frac{D_A}{\pi t} \right)^{1/2} \quad l_E = \left(\frac{D_E}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

De l'ensemble des relations (3 à 5), on tire les expressions des concentrations du soluté de part et d'autre de l'interface :

$$C_{2Aie} = \frac{C_{2Ao} + C_{2Eo} \left(\frac{D_E}{D_A} \right)^{1/2}}{H \left(\frac{D_E}{D_A} \right)^{1/2} + 1} ; \quad C_{2Eie} = H C_{2Aie} \quad (\text{III.6})$$

Les allures des profils des concentrations sont représentées sur la figure 1.

En éliminant les concentrations à l'interface entre (3, 4 et 5) on obtient l'expression de la vitesse instantanée de transfert :

$$V_{2e} = \frac{H C_{2Ao} - C_{2Eo}}{\frac{H}{l_A} + \frac{1}{l_E}} = \frac{H C_{2Ao} - C_{2Eo}}{H \left(\frac{D_E}{D_A} \right)^{1/2} + 1} \left(\frac{D_E}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

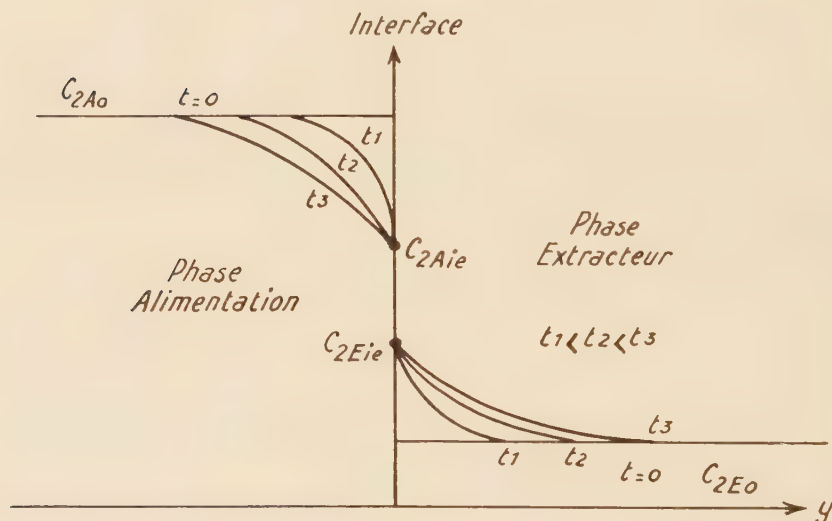


FIG. 1. — Profils des concentrations du Soluté (hypothèse de l'équilibre à l'interface).

La vitesse de transfert se présente sous la forme d'un rapport d'une force de transfert $H C_{2Ao} - C_{2Eo}$ et de la somme des résistances de diffusion rapportées à la phase extracteur, soit :

$$r_D = \frac{H}{l_A} + \frac{1}{l_E} = (H D_A^{-1/2} + D_E^{-1/2}) (\pi t)^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

Quant à la quantité de soluté extraite de la phase A par la phase E

au bout d'un temps de contact θ , par unité d'aire de contact, elle est égale à :

$$Q_{2e} = \int_0^\theta V_{2e} dt = 2 \frac{HC_{2A0} - C_{2E0}}{H \left(\frac{D_E}{D_A} \right)^{1/2} + 1} \times \left(\frac{D_E \theta}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

Ces expressions seront comparées à celles obtenues en tenant compte de la résistance interfaciale, que nous allons maintenant exposer.

3 — PROFILS DES CONCENTRATIONS DU SOLUTÉ RÉSISTANCE INTERFACIALE

La résolution du système d'équations différentielles (2) satisfaisant aux conditions (1) conduit aux expressions suivantes des concentrations du soluté, dans chacune des phases en un point d'abscisse y et au temps t :

Pour la phase alimentation $y < 0$:

$$C_{2A}(y, t) = C_{2Aie} + \frac{H C_{2A0} - C_{2E0}}{H + \left(\frac{D_A}{D_E} \right)^{1/2}} \left[\operatorname{erf} \frac{|y|}{2\sqrt{D_A t}} + \exp \left(\frac{r y}{\sqrt{D_A}} + r^2 t \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{|y|}{2\sqrt{D_A t}} + r\sqrt{t} \right) \right] \quad (\text{III.10})$$

Pour la phase extracteur $y > 0$:

$$C_{2E}(y, t) = C_{2Eie} - \frac{H C_{2A0} - C_{2E0}}{H \left(\frac{D_E}{D_A} \right)^{1/2} + 1} \left[\operatorname{erf} \frac{y}{2\sqrt{D_E t}} + \exp \left(\frac{r y}{\sqrt{D_E}} + r^2 t \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_E t}} + r\sqrt{t} \right) \right]$$

où r est défini par :

$$r = h [H D_A^{-1/2} + D_E^{-1/2}] \quad (\text{III.11})$$

Le symbole « erfc » est le complément de la fonction d'erreur définie par :

$$\operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z; \quad \operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta$$

Nous définirons tout de suite la fonction $\psi(z)$ dont les tables donnent directement la valeur en fonction de celle de z (CRANK) (5) :

$$\psi(z) = \exp z^2 \cdot \operatorname{erfc} z \quad (\text{III.12})$$

Les profils correspondants des concentrations sont représentés sur la figure 2.

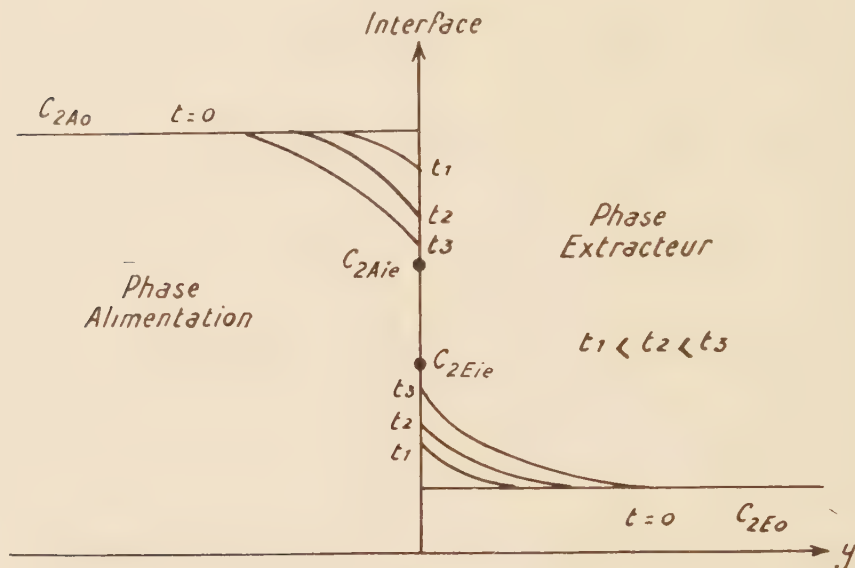


FIG. 2. — Profils des concentrations du Soluté, pendant le temps d'induction.

Les expressions des concentrations variables au cours du temps des soluté de part et d'autre de l'interface se déduisent des expressions (10) en faisant dans celles-ci $y = 0$, ce qui donne :

$$\begin{aligned} C_{2Ai} &= C_{2Aie} + \frac{H C_{2A0} - C_{2E0}}{H + \left(\frac{D_A}{D_E}\right)^{1/2}} \cdot \psi(r\sqrt{t}) \\ C_{2Ei} &= C_{2Eie} - \frac{H C_{2A0} - C_{2E0}}{H \left(\frac{D_E}{D_A}\right)^{1/2} + 1} \cdot \psi(r\sqrt{t}) \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

Ces concentrations varient avec le temps. A l'instant initial, elles sont égales aux concentrations initiales. Au bout du temps d'induction, elles atteignent des valeurs indiscernables de celles correspondant à l'équilibre à l'interface, soit C_{2Aie} et C_{2Eie} . L'élimination de la fonction ψ entre les expressions (13) conduit à une relation entre les concentrations à l'interface et les concentrations au sein des phases :

$$C_{2Ei} - C_{2E0} = - \left(\frac{D_A}{D_E}\right)^{1/2} [C_{2Ai} - C_{2A0}] \quad (\text{III.14})$$

C'est l'équation d'une droite, que nous appellerons « droite opé-

ratoire interfaciale ». La pente de cette droite est indépendante de la conductance interfaciale h . Elle est égale au rapport, changé de signe, des conductances de diffusion dans chacune des phases (5) :

$$-\left(\frac{D_A}{D_E}\right)^{1/2} = -\frac{l_A}{l_E}$$

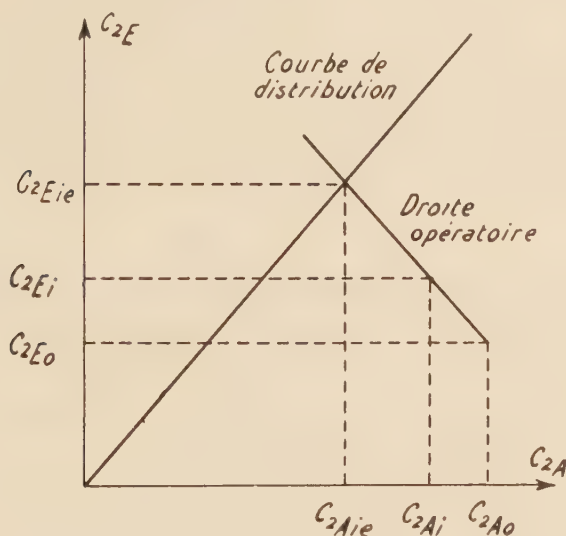


FIG. 3 — Droite opératoire des concentrations du soluté de part et d'autre de l'interface.

4 — EXPRESSION DE LA VITESSE INSTANTANÉE DE TRANSFERT DÉFINITION PRÉCISE DU TEMPS D'INDUCTION

L'expression de la vitesse instantanée de transfert du soluté s'obtient en remplaçant dans l'expression de la vitesse de traversée de l'interface (1) les concentrations de part et d'autre de l'interface par leurs expressions (13), ce qui donne toutes transformations effectuées :

$$V_2 = h (H C_{2A0} - C_{2E0}) \psi(r\sqrt{t}) \quad (\text{III.15})$$

Cette expression se présente toujours sous la forme d'un produit d'une conductance instantanée de transfert par la force de transfert.

Cette conductance instantanée est une fonction du produit de la conductance interfaciale (inverse de la résistance interfaciale $R_i = 1/h$) par la somme des résistances de diffusion, car, à partir des égalités (8 et 11), on obtient :

$$r\sqrt{t} = \frac{hr_D}{\sqrt{\pi}} = \frac{r_D}{\sqrt{\pi} R_i} \quad (\text{III.16})$$

De cette égalité, on déduit que la résistance interfaciale et les résistances de diffusion ne sont pas des grandeurs additives.

A l'instant initial, la vitesse de transfert est égale au produit de la force de transfert par la conductance interfaciale, car la fonction ψ est égale à l'unité pour $t = 0$:

$$V_{20} = h (H C_{2A0} - C_{2E0}) \quad (\text{III.17})$$

L'existence d'une résistance interfaciale montre que pour une aire de contact constante et unitaire, il existe une valeur maximum de la vitesse de transfert, que l'on ne peut dépasser quel que soit le mode d'agitation utilisé.

Pour des temps de contact très courts, tels que $0 < r \sqrt{t} < 1$ le développement en série de la fonction ψ s'écrit :

$$\psi(r \sqrt{t}) \sim 1 - r \sqrt{t}$$

et la vitesse de transfert décroît linéairement comme la racine carrée du temps de contact :

$$V_2 = h (H C_{2A0} - C_{2E0}) (1 - r \sqrt{t}) \quad (\text{III.18})$$

Inversement, pour des temps de contact suffisamment longs, le développement en série de la fonction ψ s'écrit :

$$\psi(r \sqrt{t}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{1}{r \sqrt{t}} - \frac{1}{2(r \sqrt{t})^3} + \dots \right] \quad (\text{III.19})$$

En remplaçant dans l'expression de la vitesse (15), ψ par le premier terme de son développement en série et r par son expression (11), on retrouve l'expression de la vitesse obtenue en supposant réalisé l'équilibre à l'interface, soit V_{2e} . La vitesse de transfert varie alors comme l'inverse de la racine carrée du temps de contact :

$$V_2 = V_{2e}$$

Ce développement en série (19) est valable, à un millièmè près, pour les valeurs de $r \sqrt{t}$ supérieures à 3. Pour la valeur de $r \sqrt{t} = 3$, l'erreur commise en négligeant le second terme du développement devant le premier, c'est-à-dire l'erreur faite en confondant V_2 et V_{2e} est de :

$$\frac{V_{2e} - V_2}{V_{2e}} = \frac{1}{2 r^2 t} \sim 5\%$$

Nous avons précédemment introduit la notion de « Temps d'induction » et nous avons défini ce temps comme le temps au bout duquel un état indiscernable de l'équilibre à l'interface était atteint. Nous pouvons maintenant en donner une définition plus quantitative, en disant que c'est le temps au bout duquel l'erreur relative faite

en confondant V_2 et V_{2e} est inférieure à 5 %. Ce temps d'induction est donc égal à :

$$r \sqrt{t_1} = 3 \qquad t_1 = 9/r^2 \qquad (\text{III.20})$$

Pour les valeurs du temps de contact supérieures au temps d'induction à 5 % près, l'influence de la résistance interfaciale sur la vitesse de transfert est négligeable et les résistances de transport déterminent la vitesse de transfert.

5 — EXPRESSION DE LA QUANTITÉ DE SOLUTÉ EXTRAITE AU TEMPS

La quantité de soluté extraite de la phase A par la phase E, par unité d'aire de contact, au bout du temps θ de contact est définie par :

$$Q_2 = \int_0^\theta V_2 dt$$

Les phases étant semi-infinies, pendant le temps θ , les concentrations du soluté au sein des phases ne varient pas et restent égales aux concentrations initiales. Remplaçant V_2 par son expression (15), cette intégrale a pour expression :

$$Q_2 = Q_{2e} - \frac{1}{h} \frac{H C_{2A0} - C_{2E0}}{[H D_A^{-1/2} + D_E^{-1/2}]} [1 - \psi(r\sqrt{\theta})] \qquad (\text{III.21})$$

Cette expression se décompose en deux termes :

— le premier ne dépend pas de h , il représente la quantité de soluté qui aurait été extraite au temps θ , si la résistance interfaciale était nulle, soit (9) ;

— le second est un terme négatif, qui tend vers une valeur constante au bout d'un temps de contact suffisamment long, car ψ tend vers zéro :

$$- \frac{1}{h} \frac{H C_{2A0} - C_{2E0}}{H D_A^{-1/2} + D_E^{-1/2}} \qquad (\text{III.22})$$

Ce terme est d'autant plus grand que la conductance interfaciale est plus petite, donc que la résistance interfaciale est plus grande.

6 — CAS OU LA COURBE DE DISTRIBUTION N'EST PAS DROITE

Lorsque le coefficient de distribution H est constant, la force globale de transfert

$$H C_{2A0} - C_{2E0} = C_{2E0}^* - C_{2E0} \qquad (\text{III.23})$$

est constante pendant le transfert.

Il n'en est plus de même quand le coefficient H n'est pas constant, car la valeur de H à considérer est celle qui correspond à la concentration à l'interface C_{2Ai} qui varie au cours du temps.

La droite opératoire interfaciale (14) est indépendante de la valeur

du coefficient de distribution. Comme le montre la figure 4, à l'instant initial, la force globale de transfert est représentée par le segment $BA = C_{2E0}^* - C_{2E0}$, à un instant donné, par le segment CA et au bout du temps d'induction par le segment DA .

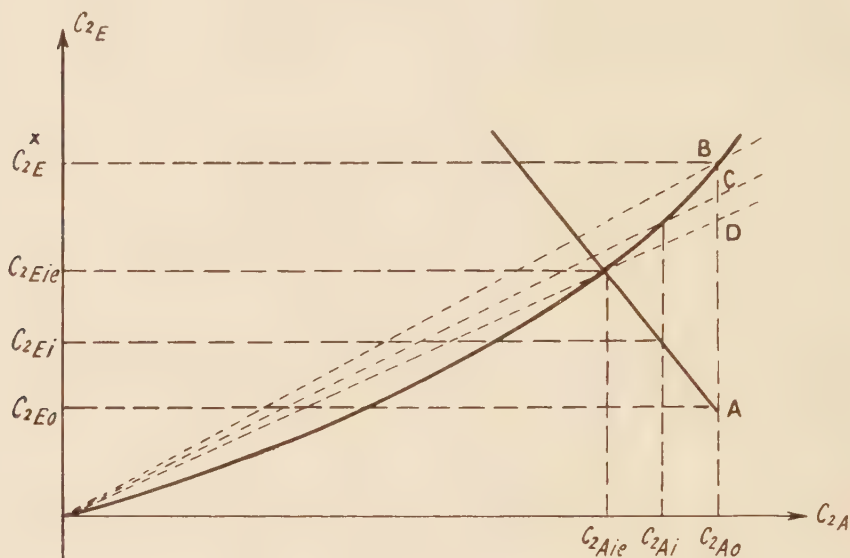


FIG. 4

Courbe de distribution et droite opératoire des concentrations de part et d'autre de l'interface.

Si le temps de contact est court, on peut en première approximation, considérer la force de transfert comme constante et égale à (23).

ANNEXE

RÉSOLUTION DU PROBLÈME

Soit le système d'équations différentielles :

$$\frac{\partial C_{2A}}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_{2A}}{\partial y^2} \quad (1); \quad \frac{\partial C_{2E}}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 C_{2E}}{\partial y^2} \quad (2)$$

Les conditions initiales sont :

$$C_{2A} = C_{2A0} \quad \text{pour } y < 0 \quad t = 0 \quad (3)$$

$$C_{2E} = C_{2E0} \quad \text{pour } y > 0 \quad t = 0 \quad (4)$$

Les conditions aux limites sont :

$$D_A \left(\frac{\partial C_{2A}}{\partial y} \right)_i = D_E \left(\frac{\partial C_{2E}}{\partial y} \right)_i \quad \text{pour } y = 0 \quad (5)$$

$$- D_A \left(\frac{\partial C_{2A}}{\partial y} \right)_i = h (H C_{2Ai} - C_{2Ei}) \quad (6)$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles, on utilise la méthode de la transformation de LAPLACE (CRANK [5]). Soit :

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2} \quad (7)$$

Multiplions les deux membres de cette égalité par e^{-pt} et intégrons par rapport à t de zéro à l'infini :

$$\int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2} dt - \frac{1}{D} \int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial C_2}{\partial t} dt = 0 \quad (8)$$

La première intégrale s'écrit :

$$\int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2} dt = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \int_0^\infty C_2 e^{-pt} dt = \frac{\partial^2 \bar{C}_2}{\partial y^2} \quad (9)$$

$$\text{où } \bar{C}_2 \text{ est la transformée de LAPLACE de } C_2 : \bar{C}_2 = \int_0^\infty C_2 e^{-pt} dt \quad (10)$$

La deuxième intégrale de (8) donne, en intégrant par parties :

$$\int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial C_2}{\partial t} dt = [C_2 e^{-pt}]_0^\infty + p \int_0^\infty C_2 e^{-pt} dt \quad (11)$$

L'équation (11) s'écrit en tenant compte de la condition initiale (3) :

$$\int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial C_2}{\partial t} dt = -C_{2A0} + p \bar{C}_{2A} \quad (12)$$

et en tenant compte de la condition (4) :

$$\int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial C_{2E}}{\partial t} dt = -C_{2E0} + p \bar{C}_{2E} \quad (13)$$

L'équation (7), appliquée à chacune des phases, s'écrit alors en transformées de LAPLACE, en tenant compte de (9, 12 et 13) respectivement :

$$D_A \frac{\partial^2 \bar{C}_{2A}}{\partial y^2} = -C_{2A0} + p \bar{C}_{2A} \quad (14)$$

$$D_E \frac{\partial^2 \bar{C}_{2E}}{\partial y^2} = -C_{2E0} + p \bar{C}_{2E} \quad (15)$$

Nous sommes ainsi ramenés à deux équations différentielles du second degré en y . L'intégration de (14) conduit à :

$$y < 0 \quad \bar{C}_{2A} = \alpha_A e^{q_A y} + \frac{C_{2A0}}{p} \quad (16) \text{ avec } q_A = \sqrt{\frac{p}{D_A}} \quad (17)$$

L'intégration de (15) à :

$$y < 0 \quad \bar{C}_{2E} = \alpha_E e^{-q_E y} + \frac{C_{2E0}}{p} \quad (18) \text{ avec } q_E = \sqrt{\frac{p}{D_E}} \quad (19)$$

Les deux constantes d'intégration α_A et α_E sont déterminées par les conditions aux limites (5 et 6). La condition (5) se traduit en transformée de LAPLACE par :

$$D_A \frac{\partial \bar{C}_{2A}}{\partial y} = D_E \frac{\partial \bar{C}_{2E}}{\partial y} \text{ pour } y = 0 \quad (20)$$

$$\text{Soit à partir de (16 et 18) pour } y = 0 : D_E q_E \alpha_E = -D_A q_A \alpha_A \quad (21)$$

Soit en tenant compte des valeurs de q_A (17) et q_E (19), une première relation entre α_A et α_E :

$$\alpha_E \sqrt{D_E} = -\alpha_A \sqrt{D_A} \quad (22)$$

La seconde condition aux limites (6) se traduit en transformées de LAPLACE par :

$$D_A \left(\frac{\partial \bar{C}_{2A}}{\partial y} \right)_i + h (H \bar{C}_{2A} - \bar{C}_{2E}) = 0 \text{ pour } y = 0 \quad (23)$$

Soit en remplaçant les grandeurs y figurant par leurs expressions :

$$D_A q_A \alpha_A + h \left[H \alpha_A - \alpha_E + \frac{H C_{2A0} - C_{2E0}}{p} \right] = 0 \quad (24)$$

L'élimination de α_A entre (22 et 24) conduit à l'expression de la première constante d'intégration :

$$\alpha_E = \frac{h/p [H C_{2A0} - C_{2E0}]}{D_E q_E + h \left[H \left(\frac{D_E}{D_A} \right)^{1/2} + 1 \right]} \quad (25)$$

Posons :

$$h_E = \frac{h}{D_E} \left[H \left(\frac{D_E}{D_A} \right)^{1/2} + 1 \right] \quad (26)$$

L'expression (25) de α_E s'écrit :

$$\alpha_E = \frac{h [H C_{2A0} - C_{2E0}]}{D_E p [q_E + h_E]} \quad (27)$$

De même l'expression de α_A s'écrit :

$$\alpha_A = \frac{-h [H C_{2A0} - C_{2E0}]}{D_A p [q_A + h_A]} \quad (28) \text{ avec } h_A = \frac{h}{D_A} \left[H + \left(\frac{D_A}{D_E} \right)^{1/2} \right] \quad (29)$$

Reportons maintenant les valeurs de α_A (27) et de α_E (28) dans les expressions de C_{2A} (16) et de C_{2E} (18), ce qui donne :

$$\bar{C}_{2A} = \frac{-h [H C_{2A0} - C_{2E0}]}{D_A} \cdot \frac{e^{q_A y}}{p (q_A + h_A)} + \frac{C_{2A0}}{p} y < 0 \quad (30)$$

$$\bar{C}_{2E} = \frac{h [H C_{2A0} - C_{2E0}]}{D_E} \cdot \frac{e^{-q_E y}}{p (q_E + h_E)} + \frac{C_{2E0}}{p} y > 0 \quad (31)$$

Remplaçant maintenant h par ses expressions en fonction de h_A et h_E :

$$\bar{C}_{2A} = \frac{-[H C_{2A0} - C_{2E0}]}{H + \left(\frac{D_A}{D_E} \right)^{1/2}} \cdot \frac{h_A e^{q_A y}}{p (q_A + h_A)} + \frac{C_{2A0}}{p} \quad (32)$$

$$\bar{C}_{2E} = \frac{H C_{2A0} - C_{2E0}}{H \left(\frac{D_E}{D_A} \right)^{1/2} + 1} \cdot \frac{h_E e^{-q_E y}}{p (q_E + h_E)} + \frac{C_{2E0}}{p} \quad (33)$$

Nous sommes ainsi rendus à deux expressions classiques des transformées de LAPLACE. Celles-ci ont pour expressions (CRANK [5]) :

$$\frac{h e^{-qy}}{p (q + h)} = \text{erfc} \frac{y}{2 \sqrt{Dt}} - e^{hy + D h^2 t} \cdot \text{erfc} \left[\frac{y}{2 \sqrt{Dt}} + h \sqrt{Dt} \right] \quad (34)$$

$$\frac{1}{p} \rightarrow 1 \quad (33)$$

Expressions qui permettent le calcul de C_{2A} et C_{2E} concentrations en un point de coordonnées y , t , expressions qui sont données par (III.10).

CHAPITRE VI

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LA RÉSISTANCE A LA TRAVERSÉE DE L'INTERFACE LIQUIDE-LIQUIDE

1 — PRINCIPE DE LA MÉTHODE

WARD et BROOKS [2] ont étudié le transfert de l'acide acétique d'une phase aqueuse à une phase toluène. La méthode, utilisée par ces auteurs, préconisée par LAMM [6], consiste à mesurer des gradients d'indice de réfraction et à en déduire les gradients de concentrations. Mais cette méthode ne permet pas de suivre le transfert pendant les premiers instants de contact et donc de constater l'existence éventuelle d'écarts entre les valeurs mesurées des concentrations à l'interface et les valeurs calculées en supposant réalisé l'équilibre à l'interface; ces écarts étant d'autant plus sensibles que le temps de contact est plus court. Aussi WARD et BROOKS conclurent-ils de leurs expériences, que si une résistance interfaciale existait, leur technique expérimentale ne permettait pas de la mettre en évidence.

Nous avons choisi, pour démontrer l'existence d'une résistance interfaciale, de réétudier le même phénomène de transfert, en utilisant une méthode intégrale et non une méthode différentielle.

La méthode utilisée s'inspire de celle utilisée par COHEN et BRUINS [7] pour la détermination des coefficients de diffusion en phase liquide. Elle réalise :

— d'une part, une mise en contact des deux phases liquides, n'introduisant pas de turbulence et suffisamment rapide pour permettre de définir avec précision le temps zéro de contact ;

— et d'autre part, une séparation non moins rapide de ces phases permettant la mesure de la quantité totale de soluté ayant traversée l'interface, au bout d'un temps de contact parfaitement défini.

La comparaison de la valeur mesurée de la quantité d'acide extraite à la valeur calculée en supposant réalisé l'équilibre à l'interface (9) doit fournir la preuve de l'existence d'une résistance interfaciale dont la valeur se calcule au moyen de l'expression (21).

2 — DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

L'appareil de mesure des résistances interfaciales se compose de deux circulaires superposés, en bronze, de 16 cm de diamètre et de 4 cm d'épaisseur et d'une plaque de « Téflon » (Polytétrafluoroéthylène)

de 2 mm d'épaisseur intercalée entre les disques. Figure 5. Le disque inférieur D_1 est fixe, l'ensemble, constitué du disque supérieur D_2 et de la plaque de Téflon T , tourne autour d'un axe commun au système. Les surfaces des disques en contact avec la plaque de Téflon sont rectifiées et rodées. Les disques et la plaque de Téflon sont percés de deux trous cylindriques de 4 cm de diamètre, diamétralement opposés, qui, pour une certaine position de l'ensemble, se superposent exactement de manière à former deux colonnes creuses de 7 cm de hauteur, fermées à l'extrémité inférieure. L'une de ces colonnes constitue la cellule de transfert.

Au début de l'expérience, l'une des colonnes est remplie de phase aqueuse contenant le soluté à extraire, l'autre de Toluène pur.

Dans un premier temps, par une rotation convenable de l'ensemble supérieur (Disque D_2 et plaque de Téflon), on coupe la phase aqueuse et la phase solvant au niveau de ce qui sera la surface de séparation des deux phases (Interface $D_1 - T$).

Puis en continuant la rotation, on amène la phase toluène se trouvant en B sur la phase aqueuse se trouvant en A.

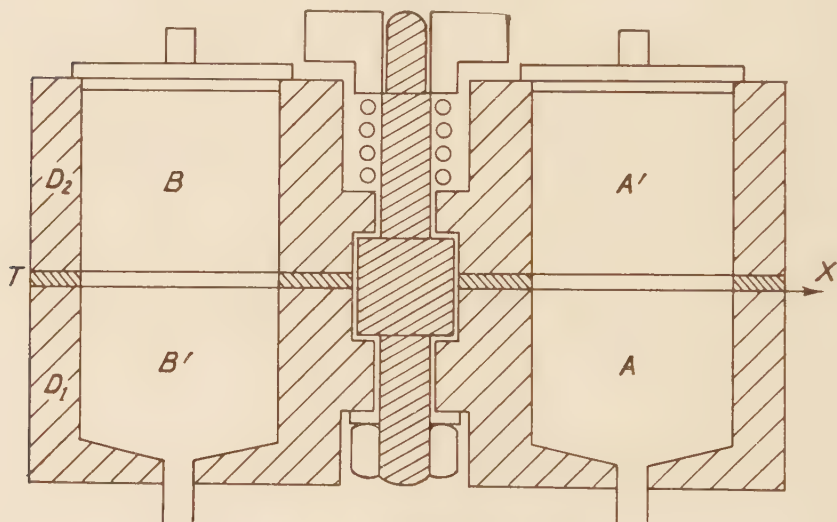


FIG. 5. Cellule de transfert.

La rotation, effectuée à la main, d'un mouvement très doux assure la mise en contact des phases par simple glissement de l'une sur l'autre, ce qui ne crée pratiquement pas d'agitation dans le système. La durée de mise en contact des phases, temps nécessaire pour faire coïncider les deux cylindres, est relativement courte de l'ordre de 15 secondes, ce qui permet de définir avec précision le temps zéro de contact.

Pour arrêter l'expérience, on sépare les deux phases par une

nouvelle rotation de l'ensemble supérieur (Disque D₂ et plaque de Téflon). On cisaille ainsi la colonne de liquide au niveau de l'interface des deux phases. Étant donné la faible quantité de soluté ayant traversé l'interface, il n'y a pas eu, en effet, de déplacement de cette interface. La durée de rupture est aussi de 15 secondes et le cisaillement au moment de la rupture ne produit pas de mélangeage des phases.

La phase toluène, initialement pure, est alors recueillie par aspiration et par dosage, on mesure la quantité de soluté se trouvant dans celle-ci.

Le rôle de la plaque de téflon, intercalée entre les disques, est le suivant : le téflon étant insoluble dans les solvants organiques et très gras assure un glissement doux au cours de la rotation et l'étanchéité du système. Il n'était évidemment pas question de mettre entre les disques de graisses qui sont toutes plus ou moins solubles dans le toluène. D'autre part, le téflon est mouillable par le toluène et non-mouillable par l'eau, il supprime ainsi le ménisque qui se formerait sinon à l'interface eau-toluène. Enfin, lors du cisaillement des phases, par suite de la non-mouillabilité du téflon par l'eau, il n'y a pas d'entraînement de petites quantités de phase aqueuse dans la phase toluène.

L'appareil se trouve placé dans une enceinte calorifugée et l'inertie calorifique de la masse de bronze suffit à interdire toute variation de température au sein des phases pendant la durée d'une expérience (toujours inférieure à 20 minutes).

Le dosage de la quantité d'acide acétique extraite par le toluène est fait par des solutions de soude de titre environ N/100, fabriquées par dilution à partir de soude « Merck » et d'eau distillée rebouillie juste avant la fabrication de la solution, ceci pour chasser toute trace de gaz carbonique. Toutes les précautions usuelles étaient prises pour éviter toute carbonation de la soude.

Le titre de cette solution était vérifié avant chaque mesure par de l'acide sulfurique exactement N/100. Pour les dosages de l'acide acétique, une burette de précision de 5 cm³ graduée de 2/100 en 2/100 de Cm³ était utilisée.

Pour faire le titrage de l'acide acétique par la soude à ces dilutions il est nécessaire de prendre un indicateur renfermant dans son intervalle de virage le pH au point final et de repérer sa teinte pour ce pH avec une solution de sel neutre correspondant au point final. L'indicateur choisi était le bleu de bromothymol dont la zone de virage correspond aux valeurs du pH comprises entre 6.0 et 8.0. La quantité maximum d'acide acétique à doser était de 15.10^{-5} moles d'acide en solution dans le toluène. On ajoutait chaque fois 20 cm³ d'eau au mélange afin que l'acide repasse en solution aqueuse.

Les solutions de soude étant environ N/100, la dilution au point d'équivalence était de $15.10^{-5}/35$ soit $0.4.10^{-5}$ moles/cm³. Une solution étalon d'acétate de sodium R. P. de même concentration donnait la teinte de l'indicateur correspondant au point d'équivalence (teinte verte).

3 — CONTROLE DE LA VALIDITÉ DE LA MÉTHODE

Comme on le verra plus loin la valeur mesurée de la quantité d'acide extraite au bout d'un temps de contact donné est inférieure à la valeur correspondante calculée en supposant l'équilibre à l'interface. Ce résultat prouve l'existence d'une résistance interfaciale. Mais cet écart entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées peut provenir d'une erreur systématique due, lors de la séparation des phases, à un mauvais cisaillement qui n'assurerait pas la récupération totale de la phase toluène. L'appareil utilisé convenant aussi pour

la détermination des coefficients, la validité de la méthode peut être contrôlée par la mesure de ceux-ci.

Nous avons donc mesuré les coefficients de diffusion de l'acide acétique dans l'eau et dans le toluène. Les valeurs obtenues, ainsi que celles publiées par d'autres expérimentateurs, sont rassemblées dans le tableau 1. La formule de WILKE [9] donnant les variations de ces coefficients avec la température permet de comparer ces diverses valeurs, en les ramenant à la même température. Elle s'écrit :

$$\frac{T_1}{D_1 \mu_1} = \frac{T_2}{D_2 \mu_2} \quad (\text{III.24})$$

TABLEAU 1

Température	$D_A \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$	Références
D_A coefficient de diffusion de l'acide acétique dans l'eau		
18 °	0.96	TREYBAL [8]
20 °C	1.01	Calculée à partir de la précédente par (24)
25 °C	1.14	
20 °C	1.00	Présentes expériences
25 °C	1.13	Expériences de WARD [2]
D_E coefficient de diffusion de l'acide acétique dans le toluène		
25 °C	2.34	Expériences de WARD [2]
20 °C	2.21	Calculée à partir de la valeur précédente par (24)
20 °C	2.20	Présentes expériences

On constate que les valeurs des coefficients de diffusion déterminées avec notre appareil concordent à 1 % près avec les valeurs obtenues par d'autres méthodes. Cette concordance montre qu'au cours de la séparation des phases, il y a entraînement complet de la phase se trouvant dans le cylindre supérieur. Ce qui permet de conclure qu'il n'y a pas d'erreur systématique dans nos expériences.

4 — RÉSULTATS

La concentration initiale d'acide acétique dans la phase aqueuse était :

$$C_{2A0} = 1,75 \times 10^{-3} \text{ moles/cc}$$

(Acide acétique R. P. PROLABO; Eau distillée et décarbonatée).
La phase solvant était du toluène pur (Toluene MERK) :

$$C_{2E0} = 0$$

L'aire de contact entre les phases était de : $\Omega = 12,60 \pm 0,01 \text{ cm}^2$.
La température des expériences était de : $20^\circ \pm 0,5 \text{ °C}$.

Les résultats des mesures des quantités d'acide Q_{20} extraites par le toluène pour des temps de contact θ variables, sont rassemblés dans l'ordre dans lequel ils ont été obtenus, dans le tableau n° 2.

TABLEAU 2

θ	1 200"	900"	780"	600"	450"	300"	180"	120"	90"	60"
$Q_{20} \times 10^5$	14.25	12.20	11.58	10.00	8.36	6.66	4.95	3.90	3.65	2.85
	14.00	12.25		10.00		6.55		4.00	3.40	3.06
		12.27		9.96		6.66				3.26
		12.30		9.98		6.60				
		12.30								

La reproductivité des mesures est on le voit bonne. La dispersion relative des valeurs de Q_{20} pour un temps de contact donné, croît quand ce temps diminue. Ceci tient au fait que pour des temps de contact assez courts, l'influence des temps de mise en contact et de rupture devient grande. Aussi ne peut-on faire de mesures pour des temps de contact inférieurs à une minute.

5 — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

La quantité d'acide acétique qui aurait traversé l'interface eau-toluène si la résistance interfaciale était nulle se calcule par l'expression (9), multipliée par l'aire de contact. Dans cette formule en vertu de la condition (3), la valeur du coefficient de distribution H à introduire est la valeur correspondant à l'équilibre à l'interface. Cette valeur s'obtient à partir de la courbe de distribution, par la construction graphique indiquée au chapitre précédent (fig. 3). Cette construction a été effectuée et les valeurs de H ainsi déterminées, la première correspondant à la concentration initiale, la seconde correspondant à la concentration à l'interface à l'équilibre, sont rassemblées dans le tableau 3. Dans ce tableau sont aussi reproduites les valeurs déduites des courbes de distribution obtenues par d'autres expérimentateurs.

TABLEAU 3
Coefficient de distribution

Concentration	Présente détermination	Ward [2] à 25 °C	Lewis [10] à 20 °C
$C_{2Ao} = 1.75 \text{ N}$	0.040	0.0395	0.040
$C_{2Aie} = 1.655 \text{ N}$	0.039	0.0388	0.039

L'expression numérique correspondante de Q_{2e} (9) s'écrit :

$$Q_{2e} = 43 \times 10^{-7} \sqrt{\theta} \text{ pour } \Omega = 12,60 \text{ cm}^2 \quad (\text{III.25})$$

Sur la figure 6 sont reproduites :

— La droite $Q_{2e} = f(\sqrt{\theta})$ (25) et la courbe moyenne passant par les points expérimentaux obtenus, figurés par les rectangles d'erreur.

— On constate : que les points expérimentaux se trouvent situés nettement en dessous de la droite théorique représentative des variations de Q_{2e} , ce qui prouve l'existence d'une résistance interfaciale au transfert de l'acide acétique d'une phase aqueuse à une phase toluène et l'on constate également que ces points expérimentaux se disposent correctement, à partir d'un certain temps, sur une parallèle à la droite Q_{2e} , ce qui est bien conforme aux prévisions théoriques et ce qui justifie la méthode expérimentale utilisée.

6 — VALEUR DE LA RÉSISTANCE INTERFACIALE

Le calcul de la résistance interfaciale se fait à partir de l'expression (21) de la quantité d'acide extraite au temps θ . La condition des phases semi-infinies est bien respectée, les épaisseurs des phases étant de 3 cm et les mesures optiques de WARD montrent qu'au bout d'un temps de contact de 900 secondes, les épaisseurs des couches de diffusion sont d'environ un centimètre dans chacune des phases. Les valeurs des concentrations initiales et celles correspondant à l'équilibre à l'interface (tableau 3) étant très voisines, de même que les valeurs de H correspondantes, l'expression (21) peut être utilisée en reportant dans celle-ci la valeur de $H = 0.039$.

Nous disposons donc de toutes les valeurs des grandeurs figurant dans (21) et celle-ci multipliée par l'aire de contact s'écrit en valeur numérique :

$$Q_{2\theta} = 43 \times 10^{-7} \sqrt{\theta} + \frac{1.69 \times 10^{-8}}{h} [\psi(r\sqrt{\theta}) - 1] \quad (\text{III.26})$$

$$\text{avec } r\sqrt{\pi} = 4 \times 10^2 h$$

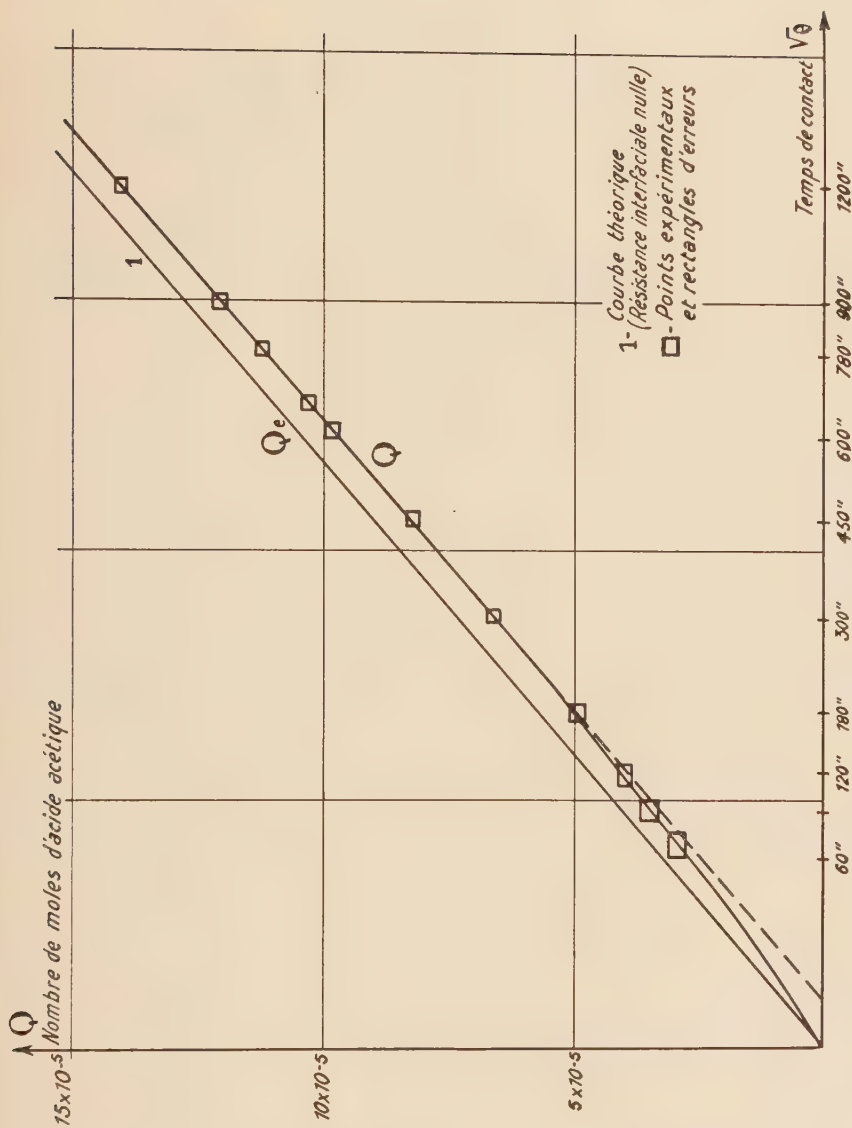
A partir de la valeur mesurée de $Q_{2\theta}$ pour $\theta = 900$ secondes, par un calcul d'itération, on obtient les valeurs suivantes de la conductance h et de la résistance interfaciale R_i :

$$2,33 \times 10^{-3} < h < 2,60 \times 10^{-3} \text{ cm/sec} \quad (\text{III.27})$$

$$R_i = \frac{1}{h} = 400 \pm 20 \text{ sec/cm}$$

Le temps d'induction, temps au delà duquel on peut confondre, à 5 % près, la vitesse exacte et la vitesse obtenue en supposant la résistance interfaciale nulle, est égal à (cf. 20) :

$$t_i = \frac{9}{r^2} \simeq 30 \text{ secondes} \quad (\text{III.28})$$



Transfert de l'Acide Acétique à travers l'interface Eau-Toluène.
Mise en évidence de la résistance interfaciale.

Le temps d'induction, temps de réalisation d'un état indiscernable de l'équilibre à l'interface n'est donc pas négligeable.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HIGBIE R., *Trans. Am. Inst. Engrs.*, 1935, 31, 365.
- [2] WARD A. F. H. et BROOKS L. H., *Trans. Far. Soc.*, 1952, 48, 1124.
- [3] DANKWERTS P. V. et KENNEDY A. M., *Trans. AM; Inst. Chem. Engrs.*, 1954, 32, 49.
- [4] SCOTT H. J., TUNG L. H., DRICKAMER H. G., *Jour. Chem. Phys.*, 1952, 20, 6.
- [5] CRANK J., *Mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1956.
- [6] LAMM O., *The Ultracentrifuge*, Clarendon Press, Oxford, 1940.
- [7] COHEN et BRUINS, *Zeit. Phys. Chem.*, 1923, 103, 349. 1924, 113, 157.
- [8] TREYBAL R., *Mass transfer operations*, Mc. Graw. Hill. Book, New York, 1955.
- [9] WILKE C. R., *Chem. Eng. Progr.* 1949, 45, 218.
- [10] LÉWIS J. B., *Chem. Eng. Sci.*, 1954, 3, 260.

QUATRIÈME PARTIE

INFLUENCE DES AGENTS TENSIO-ACTIFS SUR LA VITESSE DE TRANSFERT

SOMMAIRE

La présence de petites quantités d'agents tensio-actifs au sein d'un système de deux phases provoque la diminution de la vitesse de transfert du soluté. On montre que la résistance interfaciale due à l'agent tensio-actif doit être proportionnelle à la résistance interfaciale en l'absence d'agent tensio-actif et qu'elle doit croître exponentiellement avec l'abaissement de tension superficielle ou interfaciale provoquée par l'agent tensio-actif, ceci en dehors de toute considération sur les effets hydrodynamiques possibles.

L'étude expérimentale nous permet de prouver l'existence d'une influence de nature physico-chimique du tensio-actif sur la vitesse de transfert de l'acide acétique à travers l'interface Eau-Toluène et de vérifier quantitativement la relation proposée.

Pour l'absorption d'un gaz par un liquide en présence de tensio-actif, et pour l'évaporation de l'eau en présence de films monomoléculaires d'acides gras, les résultats expérimentaux obtenus par d'autres expérimentateurs confirment également la validité de la relation proposée.

CHAPITRE VII

ÉTUDE THÉORIQUE

1 — EXPOSÉ DU PROBLÈME

De nombreuses recherches expérimentales [1 à 11] ont montré que l'addition de petites quantités d'agent tensio-actif à un système de deux phases provoque deux effets contraires :

— d'une part, une augmentation de l'aire de contact des phases, due à l'abaissement de la tension interfaciale des deux phases, quand le contact est réalisé par la dispersion d'une phase dans l'autre;

— d'autre part, une diminution notable de la vitesse de transfert du soluté, par unité d'aire de contact.

Mais ces études n'ont pas permis d'élucider le mécanisme de cette action retardatrice de l'agent tensio-actif, qui semble être due :

— soit à une action de nature physico-chimique entre les molécules de l'agent tensio-actif adsorbées à la surface et les molécules du soluté traversant cette surface;

— soit à une action de nature hydrodynamique, comme la suppression de la circulation interne dans les gouttes ou de la turbulence interfaciale.

Ces études étant presque toutes faites sur des systèmes en mouvement, par exemple par circulation de gouttes d'une phase à travers une seconde phase, il était difficile de montrer séparément l'existence éventuelle des deux effets de nature physico-chimique et hydrodynamique et de discerner les influences relatives. De plus le calcul de cette résistance due à l'agent tensio-actif, par la règle de l'additivité des résistances très généralement utilisée, [4, 5, 6, 7, 11], semble critiquable, comme nous le verrons plus loin. L'action de nature hydrodynamique est reconnue par tous les auteurs, mais elle est difficile à analyser. L'existence d'une action de nature physico-chimique est admise par certains auteurs, [1, 2, 3], mise en doute par d'autres [6, 9, 11].

Pour apporter une réponse à cette dernière question et pour clarifier le problème de l'influence de l'agent tensio-actif sur la vitesse de transfert du soluté, nous avons repris théoriquement et expérimentalement cette étude, dans le cas où tous les effets hydrodynamiques sont éliminés.

2 — L'ÉQUILIBRE

Étudions tout d'abord l'influence du tensio-actif sur la distribution d'équilibre du soluté entre les deux phases volumiques et la couche interfaciale séparant ces deux phases.

Comme la concentration de l'agent tensio-actif dans le système est toujours très faible, les concentrations du soluté dans les phases A et E sont peu différentes des concentrations en l'absence de tensio-actif, il en est de même des activités (cf. I.7), et des potentiels chimiques :

$$a_{2A} = a_{2AT} \quad \mu_{2A} = \mu_{2AT} \quad (\text{IV.1})$$

Par contre, la concentration et l'activité du soluté dans la couche interfaciale, que nous supposons, en première approximation, assimilable à une couche monomoléculaire, varient énormément par suite de la présence des molécules actives dans cette couche.

A l'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques du soluté dans la phase A et dans la couche monomoléculaire, en l'absence de tensio-actif, s'écrit : (cf. chap. I, Expression I.18)

$$\frac{a_{2C}}{a_{2A}} = \exp \left(- \frac{\zeta_{2C} (T \cdot p) - \zeta_{2A} (T \cdot p) - \sigma \omega_2}{RT} \right) \quad (\text{IV.2})$$

où σ est la tension interfaciale des deux phases, et ω_2 l'encombrement molaire superficiel du soluté.

En présence de tensio-actif, une égalité semblable s'obtient :

$$\frac{a_{2CT}}{a_{2A}} = \exp \left(- \frac{\zeta_{2CT} (T \cdot p) - \zeta_{2A} (T \cdot p) - \sigma_T \omega_2}{RT} \right) \quad (\text{IV.3})$$

où σ_T est la tension interfaciale en présence de tensio-actif.

En vertu de (1), le rapport des activités du soluté dans la couche interfaciale en présence et en l'absence de tensio-actif s'écrit :

$$\frac{a_{2CT}}{a_{2C}} = \exp \left[\frac{(\sigma_T - \sigma) \omega_2 - \varepsilon_T}{RT} \right] \quad (\text{IV.4})$$

où l'on a posé :

$$\zeta_{2CT} (T \cdot p) - \zeta_{2C} (T \cdot p) = \varepsilon_T$$

le terme ε_T représente la différence des énergies potentielles d'une mole de soluté dans la couche interfaciale en présence et en l'absence d'agent tensio-actif. ε_T représente l'énergie qu'il faut fournir pour rompre les liaisons entre molécules adsorbées de l'agent tensio-actif. Si cet agent donne des films solides de structure cristalline, cette énergie sera grande, s'il donne des films liquides ou gazeux, cette énergie sera faible et généralement négligeable.

Comme l'agent tensio-actif abaisse fortement la tension interfaciale

$$\sigma_T < \sigma$$

la relation (4) montre que le principal effet de cet agent est d'abaisser l'activité et donc la concentration du soluté dans la couche interfaciale.

3 — LE TRANSFERT

La vitesse de traversée de l'interface est donnée par l'expression : (cf. II, 36) :

$$V_{2T} = h_T (H C_{2A1} - C_{2E1}) \quad (IV.5)$$

les concentrations du soluté dans chacune des phases, de part et d'autre de l'interface sont identiques en vertu de (1) aux valeurs correspondantes en l'absence d'agent tensio-actif, de même que le coefficient de distribution H . Soit h la conductance interfaciale en l'absence de tensio-actif, récrivons l'expression précédente sous la forme :

$$V_{2T} = \frac{h_T}{h} \times h (H C_{2A1} - C_{2E1}) = \frac{h_T}{h} \cdot V_2$$

Nous vérifierons expérimentalement que la vitesse V_{2T} est inférieure à la vitesse correspondante en l'absence de tensio-actif V_2 , il en résulte que :

$$h_T < h \quad R_{iT} > R_i$$

Au voisinage de l'équilibre, le rapport des activités du soluté dans la couche interfaciale en présence et en l'absence de tensio-actif est peu différent du rapport à l'équilibre. La principale influence du tensio-actif étant à l'équilibre d'abaisser la teneur en soluté dans la couche interfaciale, toutes choses égales par ailleurs, il doit y avoir une relation étroite entre cette variation et la variation de la conductance interfaciale. Le lien le plus simple que l'on puisse établir entre ces deux variations est le suivant :

$$\frac{h_T}{h} = \frac{a_{2CTe}}{a_{2Ce}}$$

La validité de cette hypothèse qui ne préjuge pas du mécanisme profond du transfert, devra être confirmée ou infirmée par l'expérience. Cette hypothèse, dont nous pouvons déjà dire qu'elle sera remarquablement bien vérifiée par l'expérience, entraîne la relation suivante entre les résistances interfaciales en présence et en l'absence d'agent tensio-actif :

$$R_{iT} = R_i \cdot \exp \left[\frac{(\sigma - \sigma_T) \omega_2 + \varepsilon_T}{RT} \right] \quad (IV.6)$$

Le chapitre suivant est consacré à la vérification expérimentale de cette formule, que nous avons appliquée à trois processus de transfert : extraction liquide-liquide, absorption gaz-liquide et évaporation de l'eau en présence de films monomoléculaires d'acides gras.

CHAPITRE VIII

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

A — Système liquide-liquide

1 — PRINCIPE DES MESURES

L'appareil de mesure des résistances interfaciales, décrit dans le chapitre VI, permet de mettre en évidence l'influence de nature physico-chimique d'un agent tensio-actif sur la vitesse de transfert du soluté, d'une phase liquide à une autre phase liquide, tous les effets parasites étant éliminés; à savoir :

— l'influence du tensio-actif sur l'aire de contact, celle-ci étant plane et parfaitement définie;

— l'influence du tensio-actif sur le comportement hydro-dynamique du système, les deux phases étant immobiles.

La technique expérimentale étant absolument identique, à celle utilisée en l'absence de tensio-actif, nous n'y reviendrons pas.

Nous avons étudié l'influence du « Teepol », concentré et neutre, sur la vitesse de transfert de l'acide acétique d'une phase aqueuse à une phase toluène, initialement pure. La concentration initiale de l'acide acétique dans la phase aqueuse était la même que dans les expériences sans teepol, soit $C_{2A0} = 1.75$ N. La teneur en Teepol était de 5‰ en volume dans la phase aqueuse. Cette proportion correspond au minimum de tension interfaciale entre l'eau et le toluène, en présence de Teepol, soit 5 dynes/cm.

Un certain nombre d'expériences ont été faites à 25 °C, quelques-unes à 20 °C.

2 — RÉSULTATS

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant. On a mesuré comme précédemment les quantités $Q_{2\theta}$ de soluté extraites pour un certain nombre de temps de contact θ .

Sur la figure 1 se trouvent tracées, un certain nombre de courbes relatives au transfert de l'acide de la phase aqueuse à la phase toluène :

Les droites 1 et 2 sont les courbes représentatives des valeurs calculées Q_{2e} de la quantité d'acide qui aurait traversé l'interface, si la résistance interfaciale était nulle, en fonction de la racine carrée du temps (cf. III.9). La droite 1 correspond à la température de 25 °C, la droite 2 à la température de 20 °C.

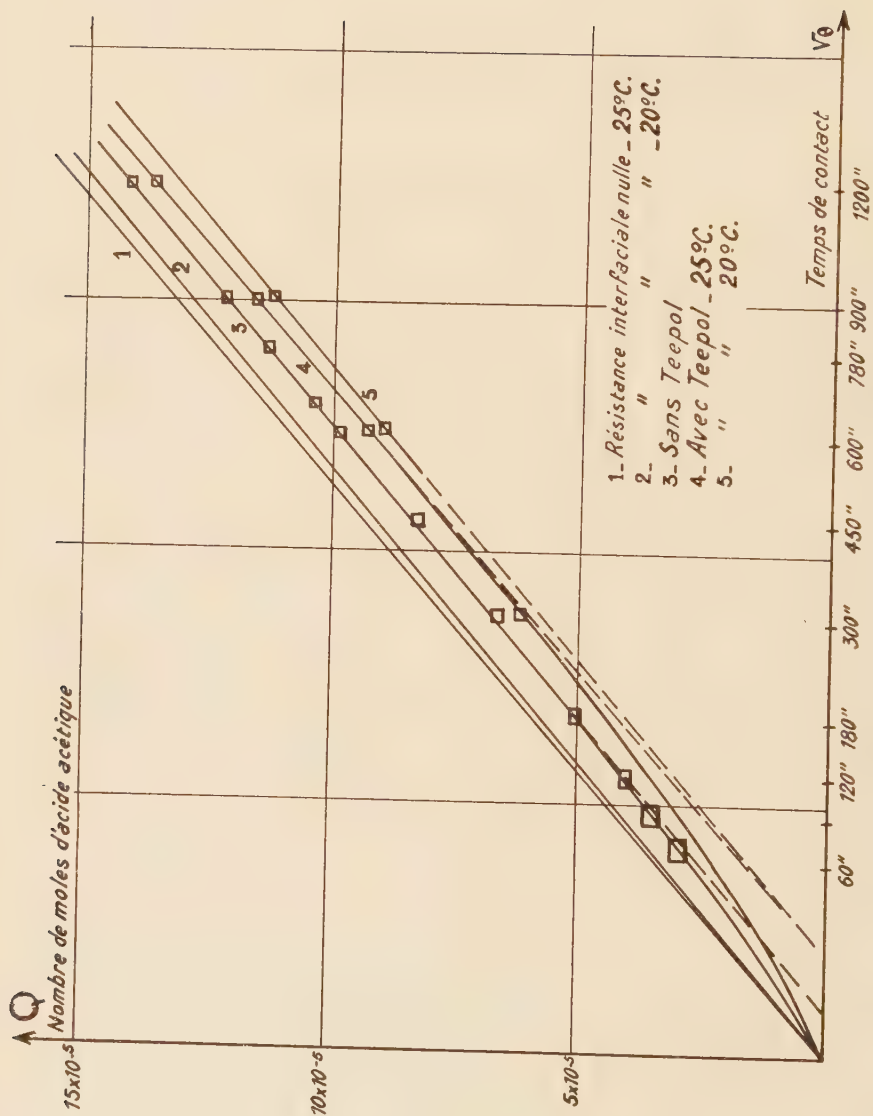


FIG. 1. — Transfert de l'Acide Acétique à travers l'interface Eau-Toluène.
Mise en évidence de la résistance interfaciale en présence de Teepol.

TABLEAU 1

θ	1 200"	900"	600"	300"
$Q_{2\theta} \times 10^5$ 25 °C	13.80 13.70 13.62	11.70 11.52 11.76	9.40 9.46 9.39	6.40 6.40 6.30
$Q_{2\theta} \times 10^5$ 20 °C		11.30 11.20	8.90 9.10	

La courbe 3 joint les points expérimentaux, quantités mesurées $Q_{2\theta}$ d'acide extraites, en l'absence de tensio-actif.

Les courbes 4 et 5 joignent les points expérimentaux obtenus, en présence de Teepol. La courbe 4 correspond aux expériences faites à 25 °C. La courbe 5 aux expériences faites à 20 °C. Ces deux courbes deviennent au bout d'un certain temps respectivement parallèles aux droites 1 et 2. Elles sont situées nettement au-dessous de la courbe n° 3, ce qui prouve que la présence de l'agent tensio-actif diminue notablement la vitesse de transfert du soluté, et ceci, les deux phases étant immobiles, l'aire de contact parfaitement définie et constante.

Ce résultat constitue la démonstration de l'existence de l'effet de nature physico-chimique de l'agent tensio-actif sur la vitesse de transfert du soluté.

3 — CALCUL DE LA RÉSISTANCE INTERFACIALE

Le calcul de cette résistance se fait par l'expression (III.21) de la quantité de soluté extraite au temps θ , dont les expressions numériques s'écrivent : (cf. III.26)

$$\text{à } 25\text{ °C} \quad Q_{2\theta} = 44.6 \times 10^{-7} \sqrt{\theta} + \frac{1.8 \times 10^{-8}}{h_T} [\psi(r \sqrt{\theta}) - 1]$$

$$\text{avec } r \sqrt{\pi} = 3,86 \times 10^2 h_T$$

$$\text{à } 20\text{ °C} \quad Q_{2\theta} = 43 \times 10^{-7} \sqrt{\theta} + \frac{1.69 \times 10^{-8}}{h_T} [\psi(r \sqrt{\theta}) - 1]$$

$$\text{avec } r \sqrt{\pi} = 4 \times 10^2 h_T$$

Les calculs de h_T et R_{IT} à ces températures, faits par itération, en utilisant les valeurs mesurées de $Q_{2\theta}$ pour le temps de contact de 900 secondes donnent :

T	20 °C	25 °C
h_T cm/sec	$0.835 \cdot 10^{-3}$	$0.865 \cdot 10^{-3}$
R_{IT} sec/cm	1 200	1 150

4 — VÉRIFICATION DE LA RELATION (6)

La valeur de la résistance interfaciale, en l'absence de tensio-actif étant de $R_i = 400 \text{ sec/cm}$ à 20°C , (cf. III.27), le rapport des résistances interfaciales, en présence et en l'absence de tensio-actif, est donc égal à :

$$R_{iT}/R_i = 3$$

Calculons la valeur de ce rapport, en utilisant la relation (6), établie dans le chapitre précédent.

La tension interfaciale du système Eau-Acide acétique-Toluène à l'équilibre, pour une concentration d'acide dans la phase aqueuse de 1.65 N, déterminée par la méthode du poids de la goutte est de :

$$\sigma = 22 \text{ dynes/cm à } 20^\circ\text{C}$$

La valeur de la tension interfaciale du même système, en présence de Teepol à 0,5 % en volume dans la phase aqueuse est de :

$$\sigma_T = 5 \text{ dynes/cm}$$

L'encombrement superficiel de la molécule d'acide acétique, dressée verticalement, le groupe COOH dans la phase aqueuse et le groupe CH_3 dans la phase toluène est de $25 \text{ \AA}^2$.

La valeur numérique du premier terme de la relation (6) est de :

$$\exp \left[\frac{(\sigma - \sigma_T) \omega_2}{RT} \right] = 2.9$$

Comme on le verra plus loin, il est raisonnable de négliger le second terme $\exp \left(\frac{\varepsilon_T}{RT} \right)$ de (6), la valeur calculée du rapport des résistances interfaciales est de :

$$\left(\frac{R_{iT}}{R_i} \right)_{\text{calculé}} = 2.9 \quad \left(\frac{R_{iT}}{R_i} \right)_{\text{mesuré}} = 3$$

l'accord est donc tout à fait satisfaisant entre la valeur mesurée et la valeur calculée.

B — Absorption gaz-liquide

Les résultats des expériences de JAYMOND [8], sur l'absorption du gaz carbonique par de l'eau, en présence de Teepol à 0.05 % en volume dans la phase aqueuse, permettent aussi de vérifier la relation proposée (6).

A partir des courbes tracées par JAYMOND de la quantité de gaz carbonique absorbée en fonction de la racine carrée du temps, en présence et en l'absence de teepol, il est possible d'évaluer directement le rapport R_{iT}/R_i , des résistances correspondantes. Ce rapport est voisin de 1.9.

Calculons la valeur de ce rapport par la formule (6). La concentration de 0,05 % en volume de teepol dans l'eau correspond à une tension superficielle de 36 dynes/cm. La valeur de la tension superficielle de l'eau, en présence de gaz carbonique, est d'environ 70 dynes/cm. La valeur de l'encombrement superficiel de la molécule de CO₂ peut être estimée à environ 10 Å², du même ordre de grandeur que celle de la molécule d'eau. D'où la valeur numérique du premier terme de (6) :

$$\exp \left[\frac{(\sigma - \sigma_T) \omega_2}{RT} \right] = 2,2$$

Négligeant le second terme de (6), on constate encore un très bon accord entre la valeur mesurée et la valeur calculée du rapport des résistances superficielles, en présence et en l'absence d'agent tensio-actif.

$$\left(\frac{R_{iT}}{R_i} \right)_{\text{calculé}} \sim 2,2 \qquad \left(\frac{R_{iT}}{R_i} \right)_{\text{mesuré}} = 1,9$$

C — Évaporation de l'eau en présence de films monomoléculaires d'acides gras

1 — DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES

Les études de la vitesse d'évaporation de l'eau en présence de films monomoléculaires d'acides gras présentent l'intérêt de mettre nettement en évidence l'influence de la pression superficielle du film étalé sur la résistance à l'évaporation.

La pression superficielle est égale à la différence entre la tension superficielle de l'eau σ_0 et celle du film étalé σ_T :

$$p = \sigma_0 - \sigma_T$$

et l'équation de la résistance superficielle à l'évaporation obtenue dans le chapitre VII (6) s'écrit :

$$R_{iT} = R_i \cdot e^{\frac{p \omega}{RT}} \cdot e^{\frac{\varepsilon T}{RT}} \quad (\text{IV.7})$$

où R_i est la résistance à l'évaporation de l'eau pure.

D'après cette expression, la résistance à l'évaporation croît exponentiellement avec la pression superficielle du film, ce que les résultats expérimentaux confirment comme nous allons le voir.

De nombreuses études de ce phénomène ont été faites; nous ne citerons que les principales.

SEBBA et BRICOE [12] furent les premiers à étudier l'influence de la pression superficielle du film sur la vitesse d'évaporation. Ils montrèrent que : la résistance à l'évaporation croît avec la pression superficielle du film, elle est spécifique de la nature du film et pour

des substances homologues elle croît avec la longueur de la chaîne de la molécule du film.

L'étude expérimentale quantitative de l'influence de la pression superficielle est due d'une part à LANGMUIR et SCHAEFER [13] et d'autre part à ARCHER et LA MER [14].

Leurs techniques de mesure de cette vitesse sont identiques. Utilisant pour étaler leurs films des solutions très diluées d'acide dans le benzène et mesurant la vitesse d'évaporation de l'eau à des pressions superficielles croissantes du film, ces auteurs constatent que la résistance à l'évaporation croît exponentiellement avec la pression superficielle du film, et pour une même pression elle croît avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule d'acide gras. Ces résultats confirment la validité de l'expression proposée (7). Nous les analysons en détail plus loin.

Certains résultats de ARCHER et LA MER semblent contredire cette variation exponentielle de la résistance du film avec la pression superficielle. Une analyse rigoureuse de l'influence de la technique expérimentale utilisée par ces auteurs sur les propriétés des films obtenus nous a permis d'expliquer et d'interpréter ces résultats :

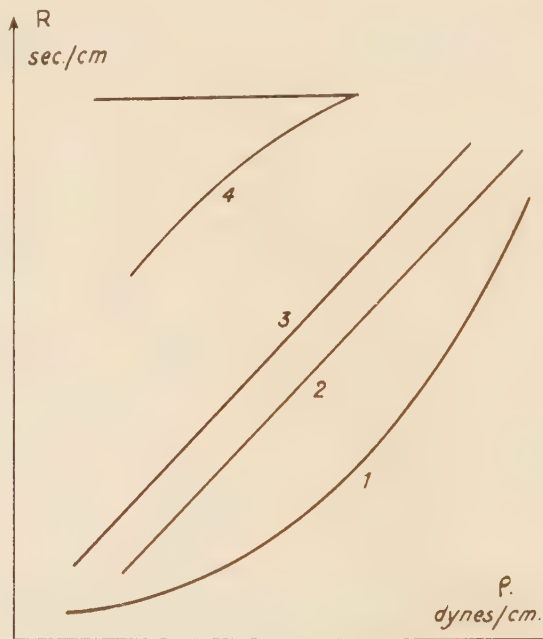


FIG. 2

Ces auteurs utilisent pour l'étalement des films, des solutions d'acide dans l'éther de pétrole de plus en plus concentrées, constatent que la résistance du film, pour une même pression superficielle croît avec la concentration de l'acide dans le solvant.

Sur la figure 2 sont reproduites schématiquement les courbes obtenues par LA MER de variation de la résistance superficielle en fonction de la pression super-

ficielle, pour différents solvants et différentes concentrations. La courbe 1 d'allure exponentielle est relative à une solution (0.0035 M) d'acide dans le benzène. La courbe 2 est relative à une solution d'acide de même concentration dans l'éther de pétrole. La courbe 3 est relative à une solution (0.007 M) et la courbe 4 à une solution (0.014 M) d'acide dans l'éther de pétrole.

Les positions relatives de ces courbes s'expliquent par l'influence de la nature du solvant et de la concentration de l'Acide dans le solvant sur la structure du film. MARCELIN [15] a en effet montré que la structure de ces films qu'il appelle « Vernis moléculaire » n'est pas indépendante du mode opératoire d'obtention de ces vernis, car en raison même du mode opératoire ces vernis ne sont pas homogènes, « un vernis moléculaire » comporte des molécules isolées qui, incorporées à la couche superficielle de l'eau sous forme de flotteurs et des agrégats de molécule ne participant ni aux compressions ni aux détentes ».

Les positions relatives des courbes 2 et 1 montrent que la résistance spécifique des films formés à partir de solutions dans l'éther de pétrole est plus grande qu'à partir de solution benzénique. On est conduit à penser que ces agrégats de molécules sont plus nombreux dans le premier cas que dans le second, car le premier correspond à un solvant plus volatile que le second.

Les positions respectives des courbes 2, 3, 4, obtenues avec des solutions de concentration croissantes en acide dans l'éther de pétrole, montrent que la résistance superficielle croît avec la concentration de l'acide dans le solvant. Les mesures de MARCELIN montrent que pour des quantités égales d'acide étendues sous pression identique la surface obtenue est d'autant plus petite que la solution est plus concentrée. Ceci signifie que le nombre d'agrégats de molécule augmente et donc que l'hétérogénéité du film augmente avec la concentration de la solution d'étalement pour une pression donnée.

Enfin à partir d'une certaine concentration d'acide dans l'éther, pour des films étalés sous une certaine pression initiale assez élevée et pour des mesures de vitesse à des pressions décroissantes du film, ARCHER et LA MER constatent que la résistance superficielle devient indépendante de la pression superficielle. MARCELIN a montré que la surface occupée par les molécules d'acide est d'autant plus petite que la solution d'étalement est plus concentrée, et que cette surface tend vers une limite. On est amené à penser que cette limite est atteinte dans les expériences de LA MER : les agrégats de molécules occupent un encombrement maximum, et comme ils ne participent ni aux compressions ni aux décompressions, il est normal que la décompression de cette surface ne change rien à sa nature. La résistance devient alors constante et indépendante de la valeur de la pression superficielle.

Cette analyse nous permet de conclure qu'il n'y a pas contradiction entre les résultats de LANGMUIR et ceux de LA MER, mais que les phénomènes étudiés sont différents. En ce qui concerne la résistance offerte par une solution superficielle et non par des agrégats de molécules, les résultats à considérer sont ceux obtenus avec des solutions très diluées d'acide dans le benzène. Dans ce cas les résultats expérimentaux confirment la variation exponentielle de la résistance superficielle avec la pression superficielle, prévue par l'équation (7).

2 — ANALYSE DES RÉSULTATS

Comparons maintenant de manière plus approfondie, la formule (7) à la relation empirique obtenue par LANGMUIR :

$$\left\{ \begin{array}{l} \log_{10} R_{IT} = -3,08 + \alpha p + 0,122 n \\ \text{à } p H = 3 \end{array} \right. \quad (IV.8)$$

où α est la pente de la droite $\log R_{IT}$ en fonction de la pression superficielle du film p et où n est le nombre d'atomes de carbone de la molécule d'acide.

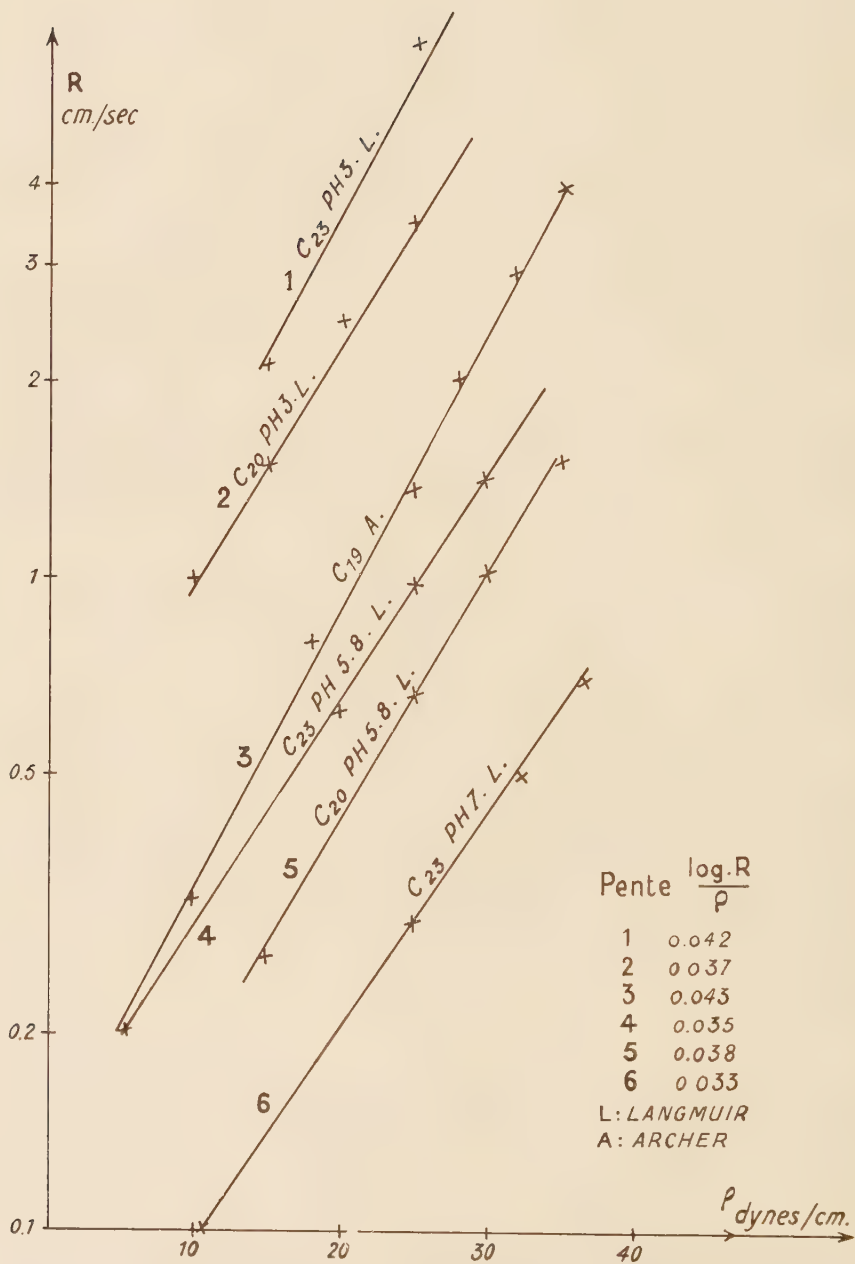


FIG. 3. — Résistance à l'évaporation de l'eau en présence de films d'Acides gras.

Sur la figure 3 sont reproduites les courbes représentatives des variations de $\log R_{iT}$ avec p , obtenues par LANGMUIR et par LA MER. Les pentes α de ces droites sont indiquées sur la figure.

Le logarithme de l'expression (7) s'écrit :

$$\log_{10} R_{iT} = \log R_i + 0,434 \frac{\omega}{RT} p + 0,434 \frac{\varepsilon_T}{RT} \quad (\text{IV.9})$$

Les deux expressions (8 et 9) sont constituées, chacune de trois termes qui semblent se correspondre.

Le terme $\log R_i$ de (9) représente la résistance de l'eau pure à l'évaporation, dont l'expression obtenue par la théorie cinétique des gaz (cf. chap. IV) s'écrit (II.20) :

$$R_i = \frac{1}{v} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_2}}$$

où v est le coefficient de condensation, dont la valeur déterminée par ALTY [16] et PRUEGER [17] est de :

$$v = 0,036.$$

La valeur numérique de R_i est donc égale à :

$$R_i = 6,8 \times 10^{-5} / 0,036 \quad \log R_0 = -3,28$$

La valeur du premier coefficient de (8) est de $-3,08$ pour l'eau de pH 3 et de $-3,70$ pour l'eau de pH 5.8. Les valeurs calculées et mesurées sont bien du même ordre de grandeur. LANGMUIR n'attribuait ce terme à la résistance de l'eau pure, car il supposait le coefficient de condensation égal à l'unité et ainsi il n'avait pas réussi à interpréter son équation empirique.

Le terme ωp de (9) s'interprète comme le travail qu'il faut fournir contre la pression p pour créer à la surface un trou d'aire ω où la molécule d'eau vient se loger. La structure horizontale de la couche monomoléculaire d'acide gras est celle d'un réseau hexagonal régulier (GUASTALLA [18]). Lorsqu'une molécule d'eau pénètre dans le film, elle écarte les molécules du film, en prenant la place de l'une d'entre elles, ce qui conduit à adopter comme valeur de ω , l'aire de l'encombrement superficiel d'une molécule d'acide gras dans, le film, soit $24 \text{ \AA}^2$:

La valeur numérique de ce second terme est alors égale à :

$$0,434 \frac{\omega}{RT} = 0,434 \times \frac{24 \times 10^{-16} \times 6,02 \times 10^{23}}{8,32 \times 10^7 \times 293} = 0,026$$

La valeur ainsi calculée est bien de l'ordre de grandeur de la valeur expérimentale comprise entre 0,033 et 0,042.

Alors que les deux premiers termes sont indépendants de la nature du film, à l'encombrement superficiel près, le troisième terme de la relation de LANGMUIR dépend, pour les acides, de la longueur de la

chaîne de la molécule du film. Il en est de même du terme ε_T qui représente l'énergie qu'il faut fournir pour rompre les liaisons entre chaînes paraffiniques. Il faut tout d'abord noter que ce terme est prépondérant quant à la valeur absolue de la résistance, ainsi pour une pression de 30 dynes/cm, le deuxième terme de (8) a pour valeur 1.27 et le troisième terme pour l'acide en C20, a pour valeur 2.44. La structure cristalline des films d'acides gras explique que ce terme dépende de la longueur de la molécule, et qu'il ait une grande valeur relative.

Évaluons, à partir de la valeur obtenue par LANGMUIR, l'énergie ε_T , on trouve :

$$\varepsilon_T = \frac{0,122 \text{ n} \times 600}{0,434} = 170 \text{ n calories/mole}$$

L'ordre de grandeur de cette valeur, qui correspond à la rupture de liaisons entre chaînes paraffiniques, de structure cristalline, est tout à fait raisonnable, comparée, à la chaleur de fusion des acides gras, qui croît de 240 calories/mole par groupe CH₂.

Nous avons donc réussi à interpréter la relation empirique obtenue par LANGMUIR sur l'influence des films monomoléculaires d'acides gras sur la vitesse d'évaporation de l'eau, et l'accord quantitatif entre la relation empirique de LANGMUIR et l'expression proposée de cette résistance confirme la validité de cette dernière.

3 — RÉSISTANCE DES FILMS D'ACIDE OLÉIQUE

Les films d'acide oléique étalées à la surface de l'eau donnent des solutions superficielles dont la structure cristalline est beaucoup moins poussée que dans le cas des acides gras. On doit donc s'attendre à ce que le terme ε_T soit beaucoup moins important. Sous une pression superficielle de 30 dynes/cm, la résistance à l'évaporation de l'eau, due à un film d'acide oléique, mesurée par LANGMUIR [13] est de :

$$R_{iT} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ sec/cm}$$

Comme R_0 pour l'eau pure est de $1.9.10^{-3} \text{ sec/cm}$, le rapport des résistances, en présence et en l'absence de film est de :

$$R_{iT}/R_i = 7$$

la valeur calculée, pour $p = 30 \text{ dynes/cm}$ et $\omega = 24 \text{ \AA}^2$ du terme :

$$\frac{p \omega}{e^{RT}} = 6$$

L'accord est encore très bon entre la valeur mesurée et la valeur calculée, et le terme ε_T est bien négligeable, comme prévu.

L'expression proposée de la résistance interfaciale en présence d'agents tensio-actifs se trouve donc vérifiée pour un ensemble de phénomènes de transfert de matière, extraction liquide-liquide,

absorption gaz-liquide, et évaporation de l'eau en présence de films monomoléculaires d'acides gras. Elle met en évidence l'influence de nature physico-chimique des tensio-actifs sur la vitesse de transfert d'un constituant entre deux phases.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HUTCHINSON E., *J. Phys. Chem.*, 1948, 52, 897.
- [2] GARNER F. H. et HALE A. R., *Chem. Eng. Sci.*, 1953, 2, 157.
- [3] GARNER F. H. et SKELLAND A. H. P., *Chem. Eng. Sci.*, 1955, 4, 149.
- [4] LINDLAND K. P. et TERJESEN S. G., *Chem. Eng. Sci.*, 1956, 5, 1.
- [5] MELHUS J. B. et TERJESEN S. G., *Chem. Eng. Sci.*, 1957, 7, 83.
- [6] BOYE CHRISTENSEN G. et TERJESEN S. G., *Chem. Eng. Sci.*, 1958, 7, 222; 1959, 9, 225.
- [7] EMMERT R. E. et PIGFORD R. L., *Chem. Eng. Prog.*, 1954, 50, 87.
- [8] JAYMOND R. thèse de l'université de Nancy, 1959.
- [9] LÉWIS J. B. *Chem. Eng. Sci.*, 1954, 3, 248.
- [10] JU CHIN CHU, TAYLOR C. C., LÉVY D. J., *Ind. Eng. Chem.*, 1950, 42, 1152.
- [11] BLOKKER P. C., *Second International Congress of surface activity*, 11 p. p. 503, London, 1957.
- [12] SEBBA F. et BRISCOE H. V. A., *Jour. Chem. Soc.*, 1940, 106.
- [13] LANGMUIR I. et SCHAEFFER V. K., *Jour. Franklin Inst.*, 1943, 235, 119.
- [14] ARCHER R. J. et LA MER V. K., *Journ. Phys. Chem.*, 1955, 59, 200; 1956, 60, 348.
- [15] MARCELIN A., *Solutions superficielles*, Presses Universitaires de France, 1931.
- [16] ALTY T., *Proc. Roy. Soc.*, 1931, A 131, 554.
- [17] PRUEGER W., *Zeit. Physik.*, 1940, 115, 202.
- [18] GUASTALLA J., *Jour. Chim. Phys.* 1947, 44, 306.

CINQUIÈME PARTIE

VITESSE DE TRANSFERT DANS LES PROCÉDÉS D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

SOMMAIRE

L'analyse des processus de transfert d'un constituant entre deux phases conduit à définir cinq régimes de transfert :

— d'une part transfert pendant le temps d'induction et transfert au delà du temps d'induction;

— d'autre part, transfert en régime transitoire, en régime permanent et en régime stationnaire.

Les différentes théories du transfert (Théorie des « deux films », théorie de la pénétration, etc.) sont analysées du point de vue de cette classification des régimes. Une théorie du transfert pendant le temps d'induction est proposée. La non-additivité de la résistance interfaciale et des résistances de transport est démontrée.

Les relations entre les vitesses de transfert des trois constituants d'un système ternaire sont établies.

L'analyse des résultats expérimentaux d'études du transfert de matière entre une phase dispersée et une phase continue nous permet de proposer deux corrélations générales des résultats, l'une pour le transfert pendant la formation de la goutte, l'autre pour le transfert pendant le mouvement libre de celle-ci.

CHAPITRE IX

LES RÉGIMES DE TRANSFERT ET LES EXPRESSIONS CORRESPONDANTES DE LA VITESSE DE TRANSFERT

1 — EXPOSÉ DU PROBLÈME

Dans les précédents chapitres, nous avons étudié le mécanisme du transfert du soluté d'un système ternaire, d'une phase liquide à une autre phase liquide, dans le cas simple où les phases sont immobiles, où le diluant et le solvant sont immiscibles et où le transport du soluté dans chacune des phases se fait par diffusion pure.

Or dans la plupart des procédés d'extraction, les phases sont soit soumises à une agitation mécanique, soit globalement en mouvement. Le transport du soluté dans chaque phase se fait par turbulence et diffusion et, en général, il y a transferts simultanés des trois constituants. Le mécanisme du transfert est alors souvent trop complexe pour être analysé rigoureusement, et un certain nombre de théories du transfert ont été proposées. Mais comme nous le verrons, chacune de ces théories ne concerne qu'un régime particulier de transfert et n'est valable que pour le cas où il n'y a transfert que d'un seul constituant. Une théorie plus générale, traitant surtout le cas où il y a transferts simultanés des trois constituants était nécessaire. Nous commencerons cette étude en redéfinissant avec précision les différents régimes de transfert.

2 — LES RÉGIMES DE TRANSFERT

Considérons le système constitué de deux phases liquides en contact, La phase alimentation constituée de diluant et de soluté et la phase extracteur constituée essentiellement de solvant. De part et d'autre de l'interface des deux phases se trouvent deux couches de transition dans lesquelles les concentrations du soluté varient d'un point à un autre d'une normale à l'interface. Au delà de ces couches règnent dans chaque phase des concentrations uniformes appelées concentrations au sein des phases. Ces deux phases peuvent être soit globalement immobiles, leur interface étant fixe (fig. 1), soit en mouvement dans une direction parallèle à leur interface (fig. 2).

Le transfert du soluté de la phase A à la phase E se fait en trois étapes : le transport du sein de la phase A jusqu'à l'interface, la traversée de l'interface et le transport à travers la seconde couche

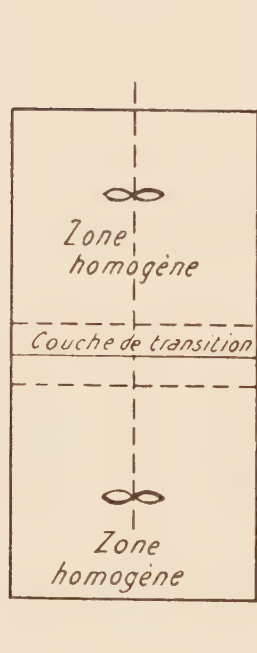


FIG. 1

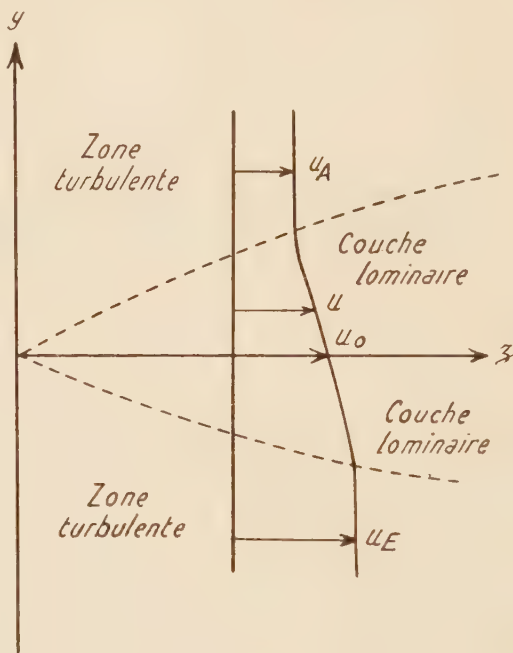


FIG. 2

de transition dans la phase E. Examinons successivement ces deux phénomènes :

— La traversée de l'interface est régie par l'équation suivante :

$$V_2 = h (H C_{2Ai} - C_{2Ei}) \quad (V.1)$$

Les concentrations du soluté de part et d'autre de l'interface sont à l'instant initial de mise en contact des phases égales aux concentrations au sein des phases. Suivant les valeurs relatives des résistances de transport et de la résistance interfaciale elles évoluent plus ou moins rapidement vers des valeurs indiscernables de celles correspondant à l'équilibre à l'interface, qu'elles atteignent au bout du temps d'induction. Nous avons montré que ce temps d'induction n'est pas en général négligeable. Il est de l'ordre du dixième de seconde pour l'absorption d'un gaz par un liquide, il est supérieur à la seconde pour l'extraction liquide-liquide. Deux régimes de transfert doivent donc être distingués :

— transfert pendant le temps d'induction, la traversée de l'interface détermine principalement la vitesse de transfert;

— transfert au delà du temps d'induction, les phénomènes de transport déterminent la vitesse de transfert.

Quant au transport du soluté, dans chaque couche de transition, il est régi par l'équation de la continuité de la matière, qui s'écrit sous la forme simplifiée :

$$\frac{\partial C_{2A}}{\partial t} + \frac{\partial (C_{2A} u)}{\partial z} + \frac{\partial (C_{2A} v)}{\partial y} = - \frac{\partial J_2 y}{\partial y} \quad (V.2)$$

où J_{2y} est le flux massique du soluté le long d'une normale à l'interface en un point de coordonnées (y, z) et au temps t . C_{2A} est la concentration massique du soluté au même point et u et v sont les composantes de la vitesse respectivement parallèle et normale à l'interface. Si les phases sont globalement immobiles u et v sont nuls et l'équation (2) se réduit à :

$$\frac{\partial C_{2A}}{\partial t} = - \frac{\partial J_2 y}{\partial y} \quad (V.3)$$

Ces deux équations régissent le **régime transitoire de transfert**.

Deux autres régimes de transfert, que nous nous proposons d'appeler respectivement « **régime permanent** » et « **régime stationnaire** » peuvent exister.

Le transfert est dit **en régime permanent**, lorsque les concentrations et les vitesses ne varient pas au cours du temps :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = 0; \quad \frac{\partial v}{\partial t} = 0; \quad \frac{\partial C_{2A}}{\partial t} = 0 \quad (V.4)$$

Le transfert est dit **en régime stationnaire** lorsque le flux de soluté est identique en tout point d'une normale à l'interface, soit :

$$\frac{\partial J_2 y}{\partial y} = 0 \quad J_2 y = \text{cste} \quad (V.5)$$

En régime stationnaire les vitesses de transport en chaque point d'une normale à l'interface et la vitesse de traversée de l'interface sont égales.

Si les phases sont globalement immobiles, en vertu de (3) le régime permanent (4) entraîne le régime stationnaire de transfert (5).

Si les phases sont en mouvement, les régimes permanent et stationnaire sont distincts. En régime permanent, l'équation de la continuité s'écrit :

$$u \frac{\partial C_{2A}}{\partial z} + v \frac{\partial C_{2A}}{\partial y} = - \frac{\partial J_2 y}{\partial y} \quad (V.6)$$

Suivant que les phases en contact peuvent être considérées comme des milieux « semi-infinis » ou « finis », le régime stationnaire pourra ou non s'établir.

Une phase peut être considérée comme « finie », qu'elle soit en

mouvement ou non, quand la variation du nombre de moles de soluté pendant le temps de contact n'est pas négligeable devant le nombre total de moles de soluté qu'elle contient. Si l'une des phases du système constitue un milieu fini, la concentration du soluté au sein de cette phase varie au cours du transfert. Le système tend vers un état d'équilibre thermodynamique et par conséquent le régime stationnaire de transfert tel qu'il a été défini (5) ne peut s'établir.

Une phase peut être considérée comme semi-infinie, qu'elle soit en mouvement ou non, quand la variation du nombre de moles de soluté par transfert est négligeable devant le nombre de moles de soluté qu'elle contient. Si le système est tel que chaque phase constitue un milieu semi-infini, chaque couche homogène limitant la couche de transition est suffisamment étendue pour que la concentration du soluté dans celle-ci puisse être considérée comme constante, au cours du temps de contact. A l'instant initial de mise en contact des phases la concentration du soluté dans chaque phase est uniforme. La première étape du transfert est la pénétration du soluté dans les couches de transition, comme le montre la figure n° 3. Au bout d'un certain temps appelé par HIGBIE [1] **le temps de pénétration**, les concentrations ne varient plus dans les couches de transition, le **régime stationnaire** de transfert (5) est atteint.

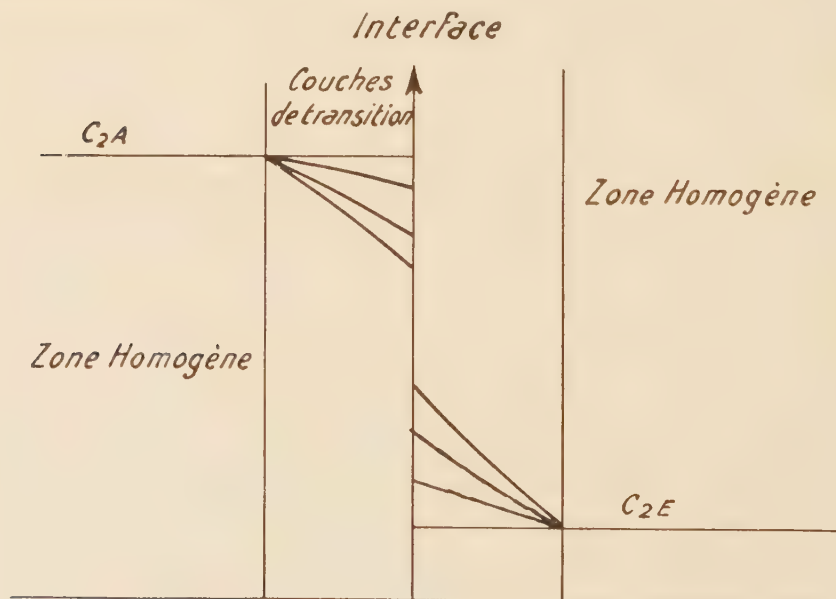


FIG. 3

Cette analyse nous a amenés à définir cinq régimes de transfert et deux temps caractéristiques de ces régimes, le **temps d'induction** et le **temps de pénétration**. Suivant les valeurs relatives de ces temps

d'une part et du **temps de contact** entre les phases d'autre part, l'un ou l'autre des régimes précédemment définis pourra s'établir. Mais que faut-il entendre par temps de contact entre phases? Cette notion est assez imprécise. La description suivante, qui ne doit pas être considérée comme une représentation exacte de la réalité, peut aider à la préciser. Considérons un processus de transfert entre une phase dispersée et une phase continue. Au cours du mouvement d'une goutte à travers une phase continue, par suite de la circulation interne dans celle-ci, il y a un renouvellement continu des surfaces en contact. De la surface fraîche est continuellement formée au sommet de la goutte et détruite à son extrémité. Si un point M de la surface de séparation de la goutte et de la phase continue décrit une demi-circonférence, deux points M_1 et M_2 respectivement dans chaque phase et au voisinage immédiat du point M resteront en contact pendant le temps θ que met le point M à décrire cette demi-circonférence, comme le montre la figure 4. Ce temps θ est le **temps moyen de contact entre phases**.

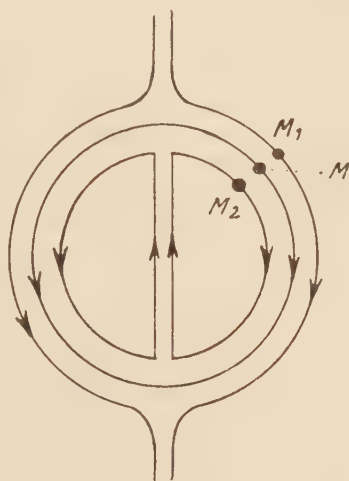


FIG. 4

On conçoit, par cette description schématique, que ce temps de contact est généralement très court et qu'il peut être, par conséquent, inférieur au temps de pénétration et même au temps d'induction.

Chacune des théories du transfert proposées ne concernait qu'un seul régime de transfert et aucune théorie n'avait été formulée pour le transfert pendant le temps d'induction.

3 — LES THÉORIES DU TRANSFERT

La théorie la plus connue et la plus utilisée est celle dite des « deux films » développée par LEWIS et WHITMAN [2]. Cette théorie admet que lorsque deux fluides sont en contact, il existe de part et d'autre de l'interface deux films en écoulement laminaire, dans lesquels le transport du soluté se fait par diffusion. Cette théorie admet de plus que ces films sont suffisamment minces pour qu'un régime stationnaire de transfert puisse s'établir instantanément. Elle admet enfin l'hypothèse de l'équilibre à l'interface, donc que le temps d'induction est négligeable devant le temps de contact. L'ensemble de ces hypothèses conduit aux deux expressions suivantes de la vitesse stationnaire de transfert :

$$V_{2e} = k_A (C_{2A} - C_{2Aie}) = k_E (C_{2Eie} - C_{2E}) \quad (V.7)$$

où k_A et k_E les conductances de transport dans chacune des phases sont égales à :

$$k_A = \frac{D_A}{l_A} \quad k_E = \frac{D_E}{l_E} \quad (V.8)$$

où D_A et D_E sont les coefficients de diffusion, l_A et l_E les épaisseurs des films, mais celles-ci sont généralement inconnues. **La théorie des deux films ne concerne donc que le régime stationnaire de transfert, au delà du temps d'induction.** Elle ne peut être appliquée à tous les processus de transfert. Ainsi pour un processus de transfert au sein d'un système dont l'une des phases constitue un milieu fini, nous avons montré que le régime stationnaire de transfert ne peut s'établir. Pour un système constitué de deux phases semi-infinies, cette théorie n'est valable que pour les temps de contact supérieurs au temps de pénétration. Or HIGBIE a montré que dans la plupart des procédés d'extraction, les temps de contact sont très courts et toujours inférieurs au temps de pénétration. Pour ces systèmes, le régime stationnaire de transfert n'est donc pratiquement jamais atteint, ce qui réduit encore le domaine de validité de la théorie des « deux films ».

HIGBIE [1] a été ainsi amené à formuler une théorie du transfert pour les temps de contact inférieurs au temps de pénétration, c'est la théorie dite de la pénétration. HIGBIE admet que lorsque deux phases sont en mouvement relatif, il y a un renouvellement continu des surfaces en contact par un processus analogue à celui décrit pour une goutte au paragraphe précédent. Pendant chacun de ces temps de contact, si Q_{2e} est la quantité de soluté extraite d'une phase par l'autre, on voit facilement que la vitesse moyenne d'extraction est Q_{2e}/θ . Par suite de la définition d'un temps moyen de contact, l'expression de la vitesse utilisée pour interpréter les expériences de transfert est **une vitesse moyenne de transfert pendant le temps de contact** et non une vitesse instantanée.

Dans sa théorie, HIGBIE admet en outre d'une part que la vitesse moyenne d'extraction est identique à la vitesse de transfert entre deux phases immobiles et d'épaisseur infinie et d'autre part que l'équilibre à l'interface est réalisé instantanément.

L'ensemble de ces hypothèses conduit à deux expressions de vitesse formellement identiques à (7) où les conductances moyennes de transport sont des fonctions de l'inverse de la racine carrée du temps moyen de contact :

$$k_A = 2 \left(\frac{D_A}{\pi \theta} \right)^{1/2} \quad k_E = 2 \left(\frac{D_E}{\pi \theta} \right)^{1/2} \quad (V.9)$$

Les concentrations à l'interface étant reliées par :

$$C_{2Eie} = H_{ie} C_{2Aie} \quad (V.10)$$

où H_{ie} est la valeur du coefficient de distribution correspondant à ces concentrations en équilibre (fig. 5 et 6).

L'élimination de ces concentrations à l'interface, entre (10 et 7)

conduit aux deux expressions suivantes de la vitesse moyenne de transfert, celles-ci étant aussi valables pour la théorie des deux films :

$$V_{2e} = K_A \left(C_{2A} - \frac{C_{2E}}{H_{ie}} \right) = K_E (H_{ie} C_{2A} - C_{2E}) \quad (V.11)$$

avec :

$$K_A = H_{ie} K_E \quad \frac{1}{K_E} = \frac{H_{ie}}{k_A} + \frac{1}{k_E} \quad (V.12)$$

K_A et K_E sont les conductances moyennes de transfert, sommes des conductances de transport, l'une rapportée à la phase alimentation l'autre à la phase extracteur. Pour la théorie de la pénétration, la somme des résistances de transport, rapportée à la phase extracteur, est égale à :

$$R_T = \frac{1}{K_E} = \frac{1}{2} [H D_A^{-1/2} + D_E^{-1/2}] (\pi \theta)^{-1/2} \quad (V.13)$$

Si le coefficient de distribution H est constant, les expressions (11) de la vitesse moyenne de transfert peuvent s'écrire sous les formes :

$$V_{2e} = K_A (C_{2A} - C_{2A}^*) = K_E (C_{2E}^* - C_{2E}) \quad (V.14)$$

où les différences $C_{2A} - C_{2A}^*$ et $C_{2E}^* - C_{2E}$, appelées « forces de transfert », sont représentées sur la figure 5 par les segments $|OA^*|$ et $|OE^*|$. **Si la courbe de distribution n'est pas une droite**, les forces de transfert des expressions (11) sont représentées sur la figure 6 par les segments $|OE|$ et $|OA|$. Mais comme les concentrations à l'interface sont généralement inconnues, surtout dans la théorie des deux films, où les épaisseurs des films laminaires sont inconnues, les expressions (11)

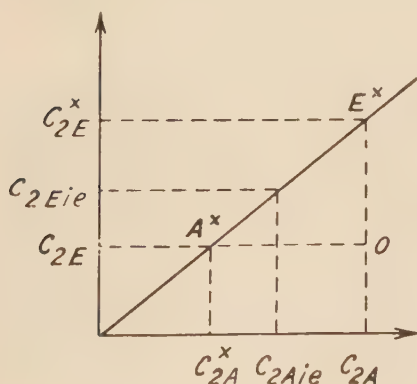


FIG. 5

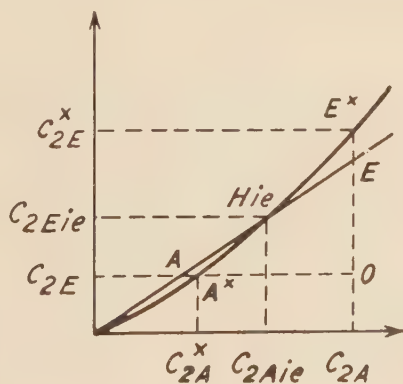


FIG. 6

sont inutilisables et l'on utilise pratiquement dans tous les cas, les expressions (14). Mais alors, d'une part des erreurs par excès ou par défaut sont faites dans les forces de transfert et d'autre part les

conductances de transfert K_A et K_E n'ont plus aucun rapport simple entre elles et n'ont plus aucun rapport avec la somme des résistances de transport définie par (12).

Nous verrons que ces erreurs, due à l'utilisation des expressions (14) de vitesse, proviennent de l'hypothèse de l'équilibre à l'interface.

Les deux théories qui viennent d'être analysées, Théorie des « deux films » et théorie de la « pénétration » ne concernent donc que le transfert pour les temps de contact supérieurs au temps d'induction. Or nous avons vu que le temps d'induction n'est pas, en général, négligeable devant le temps de contact. Une théorie du transfert pendant le temps d'induction est donc nécessaire.

4 — THÉORIE DU TRANSFERT PENDANT LE TEMPS D'INDUCTION

Disons tout de suite que nous ne prétendons pas que la théorie du transfert qui va être présentée, pas plus que les deux théories précédentes, soit entièrement satisfaisante. Nous en préciserons plus loin les limites de validité.

Pour formuler cette théorie du transfert pendant le temps d'induction nous admettrons, comme HIGBIE, la possibilité de définir un temps moyen de contact entre les phases et nous admettrons que pendant ce temps de contact la vitesse moyenne d'extraction est identique à la vitesse moyenne de transfert entre deux phases immobiles et d'épaisseur infinie.

Ceci étant posé, nous avons démontré dans la seconde partie de cette étude (cf. chap. IV) que l'expression de la vitesse de traversée de l'interface la plus correcte était celle rapportée à la phase extracteur, soit :

$$V_2 = h (C_{2E}^* - C_{2E}) = h (H_{Ai} C_{2Ai} - C_{2E})$$

où H_{Ai} est la valeur du coefficient de distribution correspondant à la concentration C_{2Ai} . Les concentrations, de part et d'autre de l'interface évoluent pendant le temps de contact le long de la droite opératoire interfaciale dont la pente est égale au rapport changé de signe des conductances moyennes de transport dans chacune des phases, comme le montre la figure 4, p. 76.

Cette expression de la vitesse de traversée de l'interface impose l'utilisation de l'expression de la vitesse moyenne de transfert rapportée à la phase extracteur. Cette dernière se déduit simplement de l'expression établie au chapitre V (III.21) de la quantité de soluté extraite au temps θ et elle s'écrit :

$$V_2 = \frac{Q_2}{\theta} = K (H_{Ai} C_{2A} - C_{2E})$$

Pour les temps de contact courts, le point C_{2Ai} est voisin du point C_{2A} et la force réelle de transfert, représentée, sur la figure 4 page 76,

par le segment $|AC|$, est peu différente de la force de transfert représentée par le segment $|AB|$

$$|AB| = H C_{2A} - C_{2E} = C_{2E}^* - C_{2E}$$

L'erreur faite en confondant les segments $|AC|$ et $|AB|$ est moins grande que l'erreur faite en confondant les segments $|AD|$ et $|AB|$ dans l'hypothèse de l'équilibre à l'interface. Nous utiliserons donc l'expression suivante de la vitesse moyenne de transfert :

$$V_2 = K (H C_{2A} - C_{2E}) = K (C_{2E}^* - C_{2E}) \quad (V.15)$$

où la conductance moyenne de transfert a pour expression :

$$K = 2 \frac{1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{r \sqrt{\theta}} [1 - \psi(r \sqrt{\theta})]}{[H D_A^{-1/2} + D_E^{-1/2}] (\sqrt{\pi \theta})} \quad (V.16)$$

avec :

$$\psi(r \sqrt{\theta}) = \exp r^2 \theta \operatorname{erfc} r \sqrt{\theta}; \quad r = h [H D_A^{-1/2} + D_E^{-1/2}] \quad (V.17)$$

Pour des temps de contact suffisamment longs, supérieurs au temps d'induction, K tend vers la conductance K_E de la théorie de HIGBIE.

Cette expression de la conductance moyenne de transfert K nous amène à discuter la validité d'une règle très souvent utilisée pour interpréter les résultats d'études expérimentales, la règle de l'additivité des résistances en série.

5 — LA RÈGLE DE L'ADDITIVITÉ DES RÉSISTANCES EN SÉRIE

Quand l'équilibre à l'interface est réalisé, c'est-à-dire pour des temps de contact supérieurs au temps d'induction, la résistance interfaciale est négligeable devant les résistances de transport et ces dernières, que le régime de transfert soit ou non stationnaire, sont des grandeurs additives, comme le montre l'expression (12). Pendant le temps d'induction, **en régime stationnaire, la résistance interfaciale et les résistances de transport sont également des grandeurs additives** et la vitesse de transfert a pour expression :

$$V_2 = \frac{H C_{2A} - C_{2E}}{H \frac{l_A}{D_A} + \frac{l_E}{D_E} + h} \quad (V.18)$$

Mais il n'est pas correct de généraliser, au régime non-stationnaire, cette loi d'additivité des résistances, comme l'ont cru pouvoir faire certains auteurs (SAWISTOWSKY [3]). En effet si l'on se reporte à l'expression (17) de r et qu'on la compare à celle de la somme des

résistances de transport de la théorie de la pénétration (13), on constate que r et R_T sont liés par :

$$r \sqrt{\theta} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \frac{h}{K_E} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \frac{R_T}{R_i} \quad (V.19)$$

et la conductance K s'exprime alors en fonction de K_E et de h par :

$$K = K_E \left\{ 1 - \frac{K_E}{h} \left[1 - \psi \left(\frac{2 h}{\sqrt{\pi} K_E} \right) \right] \right\} \quad (V.20)$$

où ce qui apparaît est le rapport des résistances de transport à la résistance interfaciale et non la somme de ces résistances.

Le procédé qui consiste à calculer la résistance interfaciale par la règle de l'additivité des résistances, soit :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_E} + \frac{1}{h'} \quad R = R_T + R'_i \quad (V.21)$$

n'est donc pas correct et la résistance fictive R'_i ainsi calculée n'a aucun rapport simple avec la résistance interfaciale réelle R_i . On établirait en effet à partir des expressions (20 et 21) la relation suivante entre R'_i et R_i :

$$R'_i = \frac{\frac{\pi R_i}{4} \left[1 - \psi \left(\frac{2 R_T}{\sqrt{\pi} R_i} \right) \right]}{1 - \frac{\pi R_i}{4 R_T} \left[1 - \psi \left(\frac{2 R_T}{\sqrt{\pi} R_i} \right) \right]}$$

Ainsi pour des temps de contacts courts, tels que :

$$0 < \frac{2 R_T}{\sqrt{\pi} R_i} < 0.1$$

La fonction : $\psi \left(\frac{2 R_T}{\sqrt{\pi} R_i} \right)$ tend vers : $1 - \frac{2 R_T}{\sqrt{\pi} R_i}$ et l'expression de R'_i devient :

$$R'_i = \frac{\sqrt{\pi}}{2 - \sqrt{\pi}} \cdot R_T \quad (V.22)$$

La valeur calculée de cette résistance fictive est indépendante de la résistance interfaciale et elle est proportionnelle à la somme des résistances de transport.

Inversement, pour des temps de contact suffisamment longs, tels que :

$$\frac{2 R_T}{\sqrt{\pi} R_i} > 3$$

la fonction : $\psi \left(\frac{2 R_T}{\sqrt{\pi} R_i} \right)$ tend vers : $R_i/2 R_T$

et l'expression de la résistance fictive R'_i devient :

$$R'_i = \frac{\pi R_i}{4} + \left(\frac{\pi}{2} - 1\right) \frac{R_i}{2 R_T} \quad (\text{V.23})$$

Dans ce cas la résistance fictive R'_i varie comme l'inverse de la somme des résistances de transport.

Ce calcul n'est donné qu'à titre d'exemple car il n'est valable que dans l'hypothèse du temps moyen de contact, mais il montre clairement, qu'on ne peut interpréter la résistance de transfert par la règle de l'additivité des résistances en série, en régime non-stationnaire de transfert.

6 — CRITIQUE DES THÉORIES DU TRANSFERT

Les théories analysées ne peuvent être considérées comme entièrement correctes, car elles reposent sur trois hypothèses mises en doute par certains auteurs :

La première hypothèse est que le transport du soluté, dans chaque couche de transition, se fait par diffusion. KISCHINEWSKY [4] considère que l'hypothèse de l'existence de deux couches laminaires de part et d'autre de l'interface est injustifiée et que la turbulence du milieu se manifeste jusqu'à la surface de séparation. Ce sont alors les courants de convection et non plus la diffusion qui jouent un rôle essentiel dans le transport du soluté.

La deuxième hypothèse faite est la possibilité de définir un temps moyen de contact entre les phases. DANKWERTS [5] considère qu'il n'y a pas un renouvellement continu de la surface de contact, comme cela a été décrit pour le mouvement d'une goutte au sein d'un autre liquide, mais un renouvellement statistique de cette surface.

La troisième hypothèse faite est la stabilité de cette interface. Depuis quelques temps, un certain nombre de travaux [6, 7] font états d'observations d'agitation spontanée à l'interface de deux phases, se produisant lors du transfert du soluté d'une phase à l'autre. STERNLING et SCRIVEN [8] ont proposé une analyse mathématique de cette turbulence interfaciale, déduite de considérations sur les variations locales de la tension interfaciale.

7 — TRANSFERTS SIMULTANÉS DES TROIS CONSTITUANTS D'UN SYSTÈME TERNAIRE

Jusqu'ici nous n'avons traité que le cas où le diluant et le solvant sont immiscibles en l'absence de soluté et le restent aux faibles concentrations de celui-ci.

Dans le cas général le diluant et le solvant sont partiellement miscibles et en présence de soluté les solubilités du diluant dans la phase extracteur et du solvant dans la phase alimentation augmentent quand les titres du soluté dans chacune des phases augmentent,

comme le montre l'isotherme de solubilité d'un système ternaire (fig. 7). Le transfert du soluté provoque donc les transferts simultanés du diluant et du solvant. Mais les vitesses de transfert de chacun de ces constituants ne sont pas indépendantes, quand l'une est nulle, les deux autres le sont aussi :

$$V_2 = 0 \quad \text{entraîne} \quad V_1 = 0 \quad V_3 = 0$$

On conçoit que les vitesses V_1 et V_3 sont des fonctions de la vitesse V_2 . Nous allons expliciter les relations entre ces vitesses.

Quand deux phases sont en contact, leurs compositions évoluent en décrivant chacune une branche de l'isotherme de solubilité. (Cette courbe est toujours tracée en titres massiques). Les titres massiques du diluant et du solvant sont donc fonctions du titre correspondant du soluté. Deux fonctions caractérisent les relations entre ces titres. Posons :

$$\begin{cases} X_{1E} = G_E(X_{2E}) \\ X_{1A} = 1 - X_{2A} - G_A(X_{2A}) \end{cases} \quad \begin{cases} X_{3A} = G_A(X_{2A}) \\ X_{3E} = 1 - X_{2E} - G_E(X_{2E}) \end{cases} \quad (V.24)$$

Soient, maintenant, A_0 et E_0 les points représentatifs des compositions des phases A et E à l'instant initial. Au cours du transfert

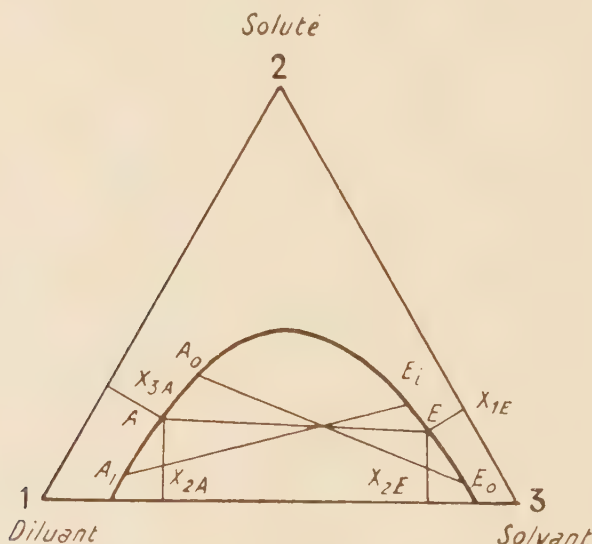


FIG. 7

ces compositions évoluent jusqu'en A_1 et E_1 . Soient A et E les compositions des phases à un instant donné.

La somme des vitesses de transfert (débits massiques) de chacun des constituants, soit :

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$

multipliée par la surface de contact est, par définition, égale à la variation de la masse de chacune des phases :

$$V \cdot \Omega = \frac{d m_A}{dt} = \frac{d m_E}{dt}$$

De même la vitesse de transfert de chacun des constituants est définie par :

$$V_Y \cdot \Omega = \frac{d m_{YA}}{dt} = \frac{d m_{YE}}{dt}$$

Les grandeurs M_A et M_{YA} sont reliées par les titres massiques correspondants :

$$m_{YA} = m_A X_{YA}; \quad m_{YE} = m_E X_{YE}$$

La différentielle de l'une de ces relations s'écrit :

$$d m_{YA} = X_{YA} d m_A + m_A d X_{YA}$$

et la dérivée par rapport au temps s'écrit en vitesses :

$$V_Y = X_{YA} V + \frac{m_A}{\Omega} \cdot \frac{d X_{YA}}{dt} \quad (V.25)$$

Cette dernière relation appliquée, respectivement pour chaque phase, au soluté, donne :

$$\begin{aligned} V_2 &= X_{2A} V + \left(\frac{m_A}{\Omega} \cdot \frac{d X_{2A}}{dt} \right) \\ V_2 &= X_{2E} V + \left(\frac{m_E}{\Omega} \cdot \frac{d X_{2E}}{dt} \right) \end{aligned} \quad (V.26)$$

De même, la relation (25) appliquée au diluant et au solvant, compte tenu des relations entre les titres (24) donne respectivement :

$$\begin{aligned} V_1 &= X_{1E} V + G'_E \left(\frac{m_E}{\Omega} \cdot \frac{d X_{2E}}{dt} \right) \\ V_3 &= X_{3A} V + G'_A \left(\frac{m_A}{\Omega} \cdot \frac{d X_{2A}}{dt} \right) \end{aligned} \quad (V.27)$$

où G'_A et G'_E sont les dérivés des fonctions G_A et G_E aux points correspondants.

L'élimination des termes entre parenthèses des relations (26 et 27) conduit au système suivant de relations entre les vitesses :

$$\begin{cases} V_1 = G'_E V_2 + V [X_{1E} - X_{2E} G'_E] \\ V_3 = G'_A V_2 + V [X_{3A} - X_{2A} G'_A] \\ V = V_1 + V_2 + V_3 \end{cases} \quad (V.28)$$

Ce système permet le calcul des vitesses V_1 , V_3 et V en fonction de la vitesse de transfert du soluté et des pentes des tangentes G'_E et G'_A .

Ainsi la relation entre la somme des vitesses de transfert des trois constituants et la vitesse de transfert du soluté s'écrit :

$$V = V_2 \frac{1 + G'_E + G'_A}{1 - (X_{1E} - X_{2E} G'_E) - (X_{3A} - X_{2A} G'_A)} \quad (V.29)$$

V est ainsi proportionnel à V_2 , mais le coefficient de proportionnalité varie au cours du transfert. Aussi l'utilisation de cette expression entraînerait des calculs longs et fastidieux. Heureusement elle se simplifie, moyennant une approximation raisonnable.

Si l'on peut confondre chaque branche de l'isotherme de solubilité avec sa tangente au point de saturation (X_{3As} , X_{1Es}), le développement de TAYLOR de chacune des fonctions (24) s'écrit :

$$\begin{aligned} X_{3A} &= X_{3As} + X_{2A} G'_A (X_{3As}) \\ X_{1E} &= X_{1Es} + X_{2E} G'_E (X_{1Es}) \end{aligned} \quad (V.30)$$

où X_{3As} est le titre de saturation du solvant dans le diluant et X_{1Es} est le titre de saturation du diluant dans le solvant en l'absence de soluté. Ces relations (30) permettent d'écrire V sous la forme approchée mais très maniable :

$$V = V_2 \frac{1 + G'_A (X_{3As}) + G'_E (X_{1Es})}{1 - X_{3As} - X_{1Es}} = V_2 \alpha \quad (V.31)$$

où le coefficient de proportionnalité α , caractéristique du système ternaire, est constant.

Les relations correspondantes entre V_1 et V_2 d'une part et entre V_3 et V_2 d'autre part s'obtiendraient aisément.

L'intérêt de ces relations tient au fait qu'elles sont purement mathématiques et indépendantes de toute hypothèse. Elles sont aussi bien valables pour les vitesses instantanées de transfert que pour les vitesses moyennes de transfert.

8 — CONCLUSION

En fait aucune des théories du transfert n'est susceptible d'expliquer d'une manière totalement satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus dans les procédés d'extraction liquide-liquide. Comme conclusion, nous voudrions surtout dégager certains résultats valables pour tous les processus d'extraction.

De l'analyse faite des régimes de transfert et de leurs possibilités d'établissement, on peut conclure que le régime stationnaire de transfert ne s'établit pratiquement jamais. Il en résulte que l'on ne peut interpréter la conductance de transfert par la règle d'additivités des résistances en série, car en régime non-stationnaire la résistance interfaciale et les résistances de transport ne sont pas des grandeurs additives, la première étant de nature scalaire, les secondes de nature vectorielle.

Il n'est pas possible de démontrer ni d'affirmer que, pour tous les processus de transfert, la vitesse puisse s'exprimer sous la forme d'un produit d'une force de transfert de la forme $H C_{2A} - C_{2E}$ par une conductance. Néanmoins, étant donné que toutes les théories du transfert conduisent à des expressions de la vitesse de cette forme, on admettra, ceci ne pouvant constituer qu'une convention, que la vitesse de transfert peut s'exprimer sous cette forme générale.

L'une des principales difficultés rencontrées dans l'interprétation des résultats expérimentaux provient de l'utilisation souvent arbitraire de l'une ou l'autre des expressions :

$$V_2 = K_A (C_{2A} - C_{2A}^*) \quad V_2 = K_E (C_{2E}^* - C_{2E})$$

car, lorsque la courbe de distribution n'est pas une droite, les deux conductances K_A et K_E n'ont aucun rapport simple entre elles.

Or, nous avons démontré tout au long de cette étude que l'expression de la vitesse la plus correcte était celle rapportée à la phase extracteur, soit :

$$V_2 = K (H C_{2A} - C_{2E}) \quad (V.32)$$

Il nous semble que nous pouvons généraliser ce résultat aux processus plus complexes de transfert. Nous verrons dans la suite de cette étude et l'intérêt d'utiliser l'expression de vitesse par rapport à la phase extracteur et l'intérêt de n'utiliser qu'une seule expression de vitesse.

Un troisième résultat à retenir concerne la relation entre la somme des vitesses de transfert des trois constituants d'un système ternaire et la vitesse de transfert du soluté, relation mathématique, indépendante de toute théorie du transfert.

CHAPITRE X

TRANSFERT DE MATIÈRE ENTRE UNE PHASE DISPERSÉE ET UNE PHASE CONTINUE

1 — INTRODUCTION

Dans les échangeurs de matière (Colonnes d'extraction, mélangeurs-décanteurs), le contact entre les phases est pratiquement toujours réalisé par la dispersion d'une phase dans l'autre. Mais l'aire de contact est généralement inconnue et les expériences ne permettent pas de déterminer les conductances de transfert de ces processus.

Afin de déterminer la conductance de transfert relative à un processus de transfert entre une phase dispersée et une phase continue, un certain nombre d'études ont été faites sur des gouttes isolées, de volume connu, circulant à travers une seconde phase continue et immobile, l'aire de ces gouttes étant évaluée en assimilant celles-ci à des sphères.

Ces études ont montré l'existence de trois processus distincts de transfert dans la vie d'une goutte : le transfert pendant la formation de la goutte, le transfert pendant le mouvement libre de la goutte et le transfert pendant la coalescence de celle-ci.

Mais pour chacun de ces processus, très peu de lois générales ont été mises en évidence. Les divergences des résultats sont essentiellement dues aux formules d'approximation utilisées pour le calcul des conductances de transfert.

En reprenant complètement tous les calculs à partir des résultats expérimentaux bruts de ces études nous avons réussi à dégager un certain nombre de résultats généraux, que nous allons exposer. Nous commencerons tout d'abord par établir les expressions exactes nécessaires aux calculs des conductances de transfert.

Nous analyserons ensuite les résultats obtenus par les auteurs.

Nous exposerons enfin les résultats obtenus en reprenant tous les calculs et en dégagerons des conclusions générales.

2 — ÉQUATIONS DU TRANSFERT

A — *Transfert pendant le mouvement libre de la goutte*

Le bilan de matière, qui représente la quantité de soluté extraite de ou par la goutte, à travers la surface Ω de celle-ci, pendant l'intervalle de temps dt , s'écrit :

$$d Q_2 = V_2 \Omega dt$$

soit en remplaçant $d Q_2$ et la vitesse par leurs expressions :

$$v d C_{2A} = K_2 (H C_{2A} - C_{2E}) \Omega dt \quad (V.33)$$

où v est le volume de la goutte, qui peut être considéré comme constant car les concentrations du soluté dans la goutte sont généralement très faibles. K_2 est la conductance de transfert relative au mouvement libre de la goutte. $d Q_2$ sera égal à $v d C_{2A}$ si la goutte contient le soluté à extraire, c'est-à-dire si le transfert se fait de la phase dispersée vers la phase continue et $d Q_2$ sera égal à $v d C_{2E}$ dans le cas inverse.

Au cours du mouvement de la goutte à travers la phase continue, les concentrations au sein des phases varient (surtout dans la goutte) et l'expression (33) s'intègre de la manière suivante :

$$NUT = \int_{C_{2A1}}^{C_{2A0}} \frac{d C_{2A}}{H C_{2A} - C_{2E}} = \int_0^{\tau_2} K_2 s_D dt = K_2 s_D \tau_2 \quad (V.34)$$

où τ_2 est le temps de mouvement libre de la goutte dont l'aire spécifique est s_D . Si K_2 est indépendant du temps τ_2 , l'intégration (34) est rigoureuse, si par contre K_2 dépend du temps de mouvement libre, l'intégration n'est plus valable. Nous constaterons que la conductance K_2 est effectivement indépendante du temps τ_2 ;

Par analogie avec les grandeurs initialement introduites par CHILTON et COLBURN [9], nous appellerons « Nombre d'unités de Transfert » (NUT) l'intégrale (34). Celle-ci est un nombre sans dimension, il en est de même du produit $K_2 s_D \tau_2$. L'inverse du produit $K_2 s_D$ a donc les dimensions d'un temps, que nous proposons d'appeler « Le temps unitaire de transfert » :

$$TUT = \frac{1}{K_2 s_D} \quad \tau_2 = TUT \times NUT \quad (V.35)$$

En outre le temps de chute ou d'ascension de la goutte τ_2 est relié au trajet parcouru par celle-ci Z et à sa vitesse de circulation u par :

$$Z = u \tau_2 \quad (V.36)$$

Si bien que l'on peut écrire l'expression (34) sous la forme :

$$Z = \frac{u}{K_2 s_D} \times NUT \quad (V.37)$$

Le quotient $u/K_2 s_D$ a les dimensions d'une longueur, cette longueur n'est autre que la hauteur d'unité de transfert (concept introduit par CHILTON et COLBURN) :

$$HUT = \frac{u}{K_2 s_D} \quad (V.38)$$

Un certain nombre de corrélations ont été proposées pour interpréter les variations de la conductance de transfert K_2 . L'expression (38) fournit une corrélation tout à fait logique. Celle-ci consiste à étudier

les variations du produit $K_2 s_D$ en fonction de la vitesse de circulation de la goutte. Si la hauteur d'une unité de transfert est une constante caractéristique du transfert étudié le produit $K_2 s_D$ doit croître linéairement avec la vitesse de circulation u de la goutte.

L'intégrale du nombre d'unités de transfert (34) se simplifie dans certains cas. Nous allons les examiner successivement en indiquant chaque fois les formules utilisées habituellement et les erreurs qui en résultent.

a) Le transfert se fait de la phase dispersée vers la phase continue. Cette dernière est initialement exempte de soluté et de grand volume par rapport à celui de la goutte et l'on peut admettre que la concentration du soluté au sein de cette phase reste nulle.

L'égalité (34) devient alors :

$$\int_{C_{2A1}}^{C_{2A0}} \frac{d C_{2A}}{H C_{2A}} = K_2 s_D \tau_2 \quad (V.39)$$

Lorsque le coefficient de distribution H est constant, l'intégrale s'écrit :

$$\frac{1}{H} \text{Log} \frac{C_{2A0}}{C_{2A1}} = - \frac{1}{H} \text{Log} (1 - E_1) = K_2 s_D \tau_2 \quad (V.40)$$

où E_1 est le pourcentage de soluté extrait par la phase continue.

Lorsque le coefficient de distribution H n'est pas constant, l'utilisation de l'expression de vitesse par rapport à la phase alimentation :

$$V_2 = K_A (C_{2A} - C_{2A}^*) = K_A C_{2A}$$

conduit à :

$$- \text{Log} (1 - E_1) = K_A s_D \tau_2$$

En utilisant cette égalité, les variations du coefficient de distribution H sont reportées dans la conductance K_A , ce qui rend les interprétations des variations de K_A très difficiles.

b) le transfert se fait de la phase continue vers la goutte, initialement exempte de soluté. La concentration dans la phase continue varie très peu, $C_{2A} = \text{cte}$ et $H C_{2A}$ est une constante pour une concentration donnée du soluté dans la phase continue :

$$H C_{2A} = C_{2E}^*$$

L'expression (34) s'intègre alors directement et s'écrit :

$$\int_{C_{2E0}}^{C_{2E1}} \frac{d C_{2E}}{C_{2E}^* - C_{2E}} = - \text{Log} \left[1 - \frac{C_{2E1}}{C_{2E}^*} \right] = K_2 s_D \tau_2 \quad (V.41)$$

Si la concentration C_{2E1} est très faible devant C_{2E}^* , on peut confondre le logarithme avec le premier terme de son développement en série :

$$\frac{C_{2E1}}{C_{2E}^*} = E_2 = K_2 s_D \tau_2 \quad (V.42)$$

où E_2 représente le rapport de la quantité de soluté extraite par la goutte à la quantité qu'elle aurait extraite si elle avait atteint l'équilibre de distribution avec la phase continue.

B — Transfert pendant la formation de la goutte

Pendant la formation de la goutte, le volume et l'aire de celle-ci varient continuellement avec le temps. A chaque instant, le bilan de matière est toujours de la forme :

$$v_t d C_{2A} = K' (H C_{2A} - C_{2E}) \Omega_t dt \quad (V.43)$$

et pendant le temps τ_1 de formation de la goutte, l'intégrale s'écrit :

$$\int_{C_{2A1}}^{C_{2A0}} \frac{d C_{2A}}{H C_{2A} - C_{2E}} = \int_0^{\tau_1} K' \frac{\Omega_t}{v_t} dt \quad (V.44)$$

La seconde intégrale n'est pas calculable, car les variations de la conductance K' avec le temps de contact sont inconnues. On remplace alors cette égalité par l'égalité suivante :

$$\int_{C_{2A1}}^{C_{2A0}} \frac{d C_{2A}}{H C_{2A} - C_{2E}} = K'' \int_0^{\tau_1} \frac{\Omega_t}{v_t} dt \quad (V.45)$$

ce qui revient à définir une nouvelle grandeur K'' qui a les dimensions d'une conductance de transfert, mais qui n'a aucun rapport simple avec la conductance réelle. Cette convention ne présente de l'intérêt que si les lois de variations de K'' sont simples, ce que nous constaterons. Le calcul de l'intégrale se trouvant dans le second membre de l'égalité (45) se fait en admettant que la goutte est assimilable à une sphère, dont le volume croît linéairement avec le temps. Ce qui se traduit par :

$$\frac{v_t}{t} = \frac{v}{\tau_1} \quad (V.46)$$

où v est le volume de la goutte au bout du temps de formation τ_1 .

L'aire de la goutte s'exprime alors en fonction du temps par :

$$\Omega_t = \pi^{1/3} \cdot 6^{2/3} \cdot \left(\frac{v}{\tau_1}\right)^{2/3} \cdot t^{2/3} \quad (V.47)$$

et l'intégrale du quotient Ω_t/v_t a pour expression :

$$\int_0^{\tau_1} \frac{\Omega_t}{v_t} dt = \pi^{1/3} \cdot 6^{2/3} \cdot \left(\frac{v}{\tau_1}\right)^{-1/3} \int_0^{\tau_1} t^{-1/3} dt = \frac{3}{2} s_D \tau_1 \quad (V.48)$$

où s_D est l'aire spécifique de la goutte au bout du temps τ_1 .

L'égalité (45) permettant le calcul de la conductance K'' s'écrit :

$$\int_{C_{2A1}}^{C_{2A0}} \frac{d C_{2A}}{H C_{2A} - C_{2E}} = 3/2 K'' s_D \tau_1 \quad (V.49)$$

Nous poserons $K_1 = 3/2 K''$ afin de mettre cette égalité sous une forme identique à celle du mouvement libre, d'où :

$$\int_{C_{2A1}}^{C_{2A0}} \frac{d C_{2A}}{H C_{2A} - C_{2E}} = K_1 s_D \tau_1 \quad (V.50)$$

C — *Transfert pendant le temps de séjour de la goutte dans la phase continue*

Le temps de séjour τ de la goutte dans la phase continue est la somme du temps de formation, du temps de chute libre et du temps de coalescence. Ce dernier étant inconnu, on rassemble toujours la formation et la coalescence dans la même expression :

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \quad (V.51)$$

Pendant le temps de séjour de la goutte, on a en sommant (34 et 50) les égalités suivantes :

$$\int_{C_{2A1}}^{C_{2A0}} \frac{d C_{2A}}{H C_{2A} - C_{2E}} = K s_D \tau = K_1 s_D \tau_1 + K_2 s_D \tau_2 \quad (V.52)$$

où K est la conductance globale de transfert.

Cette expression montre qu'il est important de connaître les trois temps τ , τ_1 et τ_2 , et non uniquement le trajet parcouru par la goutte dans la phase continue.

3 — ANALYSE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats des études expérimentales de transfert entre une phase dispersée et une phase continue sont généralement présentés par leurs auteurs sous forme de courbes traduisant les variations des pourcentages de soluté extraits avec la longueur Z du trajet parcouru par les gouttes, pour un diamètre donné de gouttes et pour un temps de formation donné. Par extrapolation pour un trajet nul en est déduite la quantité de soluté extraite de ou par la goutte pendant la formation et la coalescence de celle-ci.

C'est à SHERWOOD, EVANS et LONGCOR [10] que l'on doit l'une des premières études de ce phénomène. Pour l'extraction d'acide acétique de gouttes de Benzène et de Méthylisobutylcétone par de l'eau, ces auteurs montrèrent qu'environ 40 % de soluté était extrait pendant la formation et la coalescence de la goutte. WEST et ses collaborateurs [11] pour le même phénomène trouvèrent que le pourcentage de soluté extrait pendant la formation de la goutte était de 20 %.

LICHT et CONWAY [12] mirent nettement en évidence l'existence de trois processus distincts de transfert, pendant la formation, le mouvement et la coalescence de la goutte. Pour l'extraction de l'acide acétique de gouttes d'eau par l'éther isopropylique, la méthylisobutylcétone et l'acétate d'éthyle, ces auteurs trouvèrent, que,

pendant la formation de la goutte respectivement 5,8 et 17 % de soluté était extrait, ce pourcentage étant indépendant du temps de formation de la goutte. Ces valeurs étaient obtenues, par extrapolation pour un trajet nul de la variation du pourcentage extrait avec le trajet parcouru.

LIGHT et PANSING [13] mirent en doute la validité de cette extrapolation. Pour l'extraction d'acide acétique de gouttes d'eau par la méthylisobutylcétone, ces auteurs montrèrent également, que la quantité de soluté extraite pendant la formation était indépendante du temps de formation et du diamètre de la goutte.

COULSON et RICHARDSON [14] pour l'extraction des acides benzoïque et propionique en solution aqueuse par des gouttes de benzène montrèrent que le pourcentage de soluté extrait pendant la formation de la goutte variait avec le temps de formation et avec le diamètre de la goutte. Enfin GARNER et SKELLAND [15], pour l'extraction d'acide acétique de gouttes de nitrobenzène par de l'eau, montrèrent que la quantité de soluté extraite pendant la formation de la goutte variait avec le temps de formation et avec la forme de l'ajutage utilisé pour la création de la goutte.

En résumé, pour le transfert pendant la formation de la goutte les résultats sont assez contradictoires, tant au point de vue de la quantité de soluté extraite, que du point de vue de l'influence du temps de formation.

Pour l'extraction pendant la circulation de la goutte, certains auteurs interprètent les variations de la conductance K_2 , toujours calculée par des formules d'approximation, avec la longueur du trajet parcouru par la goutte, d'autres avec le diamètre de la goutte, d'autres encore avec le temps de contact, celui-ci étant défini comme le temps mis par une goutte à parcourir un trajet égal à son diamètre. De toutes ces interprétations et corrélations il est impossible d'en tirer de conclusions générales.

4 — LES RÉSULTATS DE NOS CALCULS

Nous avons repris complètement, en utilisant les données expérimentales brutes des études déjà citées, tous les calculs des conductances de transfert, en utilisant les formules exactes établies dans le second paragraphe, à savoir suivant les cas les formules (39, 40, 41 et 42). Les résultats de ces calculs sont présentés dans les tableaux 1 à 7. Ceux-ci permettent de dégager les conclusions suivantes :

A — *Variation de la conductance de transfert K avec le temps de séjour de la goutte τ (52)*

De l'ensemble des résultats expérimentaux peuvent être dégagées les lois suivantes :

La conductance de transfert K ou bien varie linéairement avec l'inverse du temps de séjour de la goutte (somme des temps de formation et de circulation) ou bien en est indépendante.

Pour l'extraction de l'acide acétique de gouttes d'eau par la méthylisobutylcétone, comme le montre la figure 8, les courbes des variations de la conductance K avec l'inverse du temps de séjour $1/\tau$ sont bien des droites. Celles-ci ont respectivement pour équations (Valeurs du tableau 1) :

$$K = 0,0206 + \frac{0,012}{\tau} \text{ pour } d = 0,294 \text{ cm}$$

$$K = 0,018 + \frac{0,012}{\tau} \text{ pour } d = 0,355 \text{ cm}$$

$$K = 0,018 + \frac{0,012}{\tau} \text{ pour } d = 0,419 \text{ cm}$$

Pour l'extraction d'acide acétique d'une phase aqueuse dispersée par l'éther isopropylique, la conductance globale K est indépendante du temps de séjour et du diamètre de la goutte. (Valeurs du tableau 3) :

$$K = 0,0304 \text{ cm/sec}$$

Il en est de même pour l'extraction de l'acide acétique de gouttes de nitrobenzène par de l'eau. (Valeurs du tableau 5) :

$$K = 0,0017 \text{ cm/sec}$$

Système EAU-ACIDE ACÉTIQUE- MÉTHYL-ISOBUTYLCÉTONE.

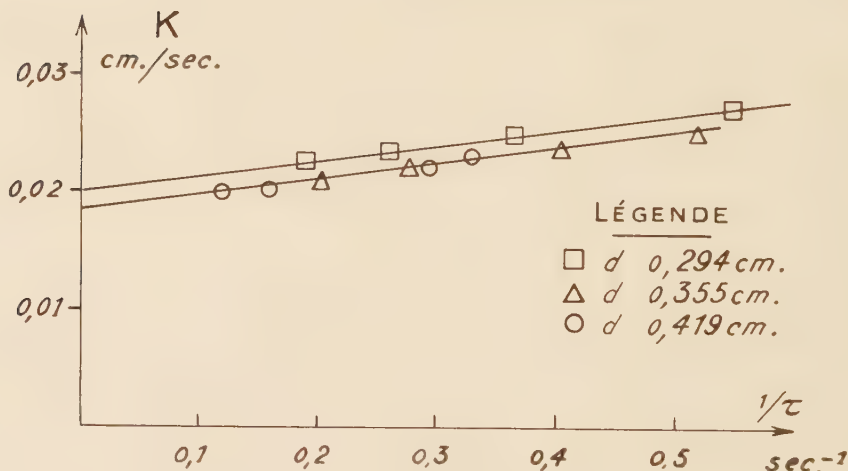


FIG. 8. — Variations de la conductance globale de transfert avec le temps de séjour (d'après les valeurs du tableau 1)

Ces résultats s'interprètent de la manière suivante. La conductance K est égale à (52) :

$$K\tau = K_1 \tau_1 + K_2 \tau_2$$

Pour tous les résultats présentés, le temps de formation de la

goutte était constant, pour une goutte de taille donnée, seul le temps de mouvement libre variait, d'où :

$$\tau_2 = \tau - \tau_1$$

En remplaçant τ_2 par sa valeur, on obtient bien une loi de variation linéaire de K avec $1/\tau$:

$$K = K_2 + (K_1 \tau_1 - K_2 \tau_1) 1/\tau$$

Et dans le cas particulier où $K_1 \tau_1 = K_2 \tau_1$, on retrouve bien le second résultat mis en évidence, à savoir la constance de K . Ceci provient seulement du fait que le temps de formation τ_1 est tel que, pour ce temps, $K_1 = K_2$, car nous verrons plus loin que K_1 varie avec τ_1 .

La conclusion que l'on tire de ces résultats est que la conductance K_2 relative au mouvement libre de la goutte est indépendante du temps de mouvement libre et donc du trajet parcouru par la goutte dans la phase continue.

B — Variation de la conductance de transfert K_1 relative à la formation avec le temps de formation de la goutte

Un certain nombre de corrélations ont été proposées pour le transfert pendant la formation de la goutte. Celle proposée par PRATT [6] consiste à porter, en coordonnées logarithmiques, les nombres sans dimensions suivants :

$$K_1 s_D \tau_1 \quad \text{et} \quad \frac{d^2 \rho_D}{\tau_1 \mu_D}$$

où d est le diamètre de la goutte. Le second nombre représente le nombre de Reynolds pour la formation de la goutte. PRATT obtient ainsi des droites de pentes négatives ou positives suivant les cas.

Or, de l'ensemble des résultats obtenus peut être dégagée la loi de variation suivante de K_1 avec τ_1 :

La conductance K_1 de formation de la goutte, définie par (50) varie linéairement avec l'inverse du temps de formation, et elle est indépendante du diamètre de la goutte. Cette loi est valable pour les temps de formation pas trop longs.

Pour l'extraction de l'acide benzoïque en phase aqueuse par des gouttes de benzène, la courbe des variations de K_1 avec $1/\tau_1$ (temps de formation et de coalescence), est effectivement linéaire, comme le montre la figure 9. Elle a pour équation (Valeurs du tableau 6) :

$$K_1 = 5 \times 10^{-5} + 2,5 \times 10^{-4} \cdot \frac{1}{\tau_1}$$

Il en est de même pour l'extraction de l'acide propionique en solution aqueuse par des gouttes de benzène, comme le montre la

figure 10. (Valeurs du tableau 7). COULSON et RICHARDSON avaient obtenu pour ces deux systèmes une loi de variation en $\tau_1^{-0,7}$.

Pour l'extraction de l'acide acétique de gouttes de nitrobenzène

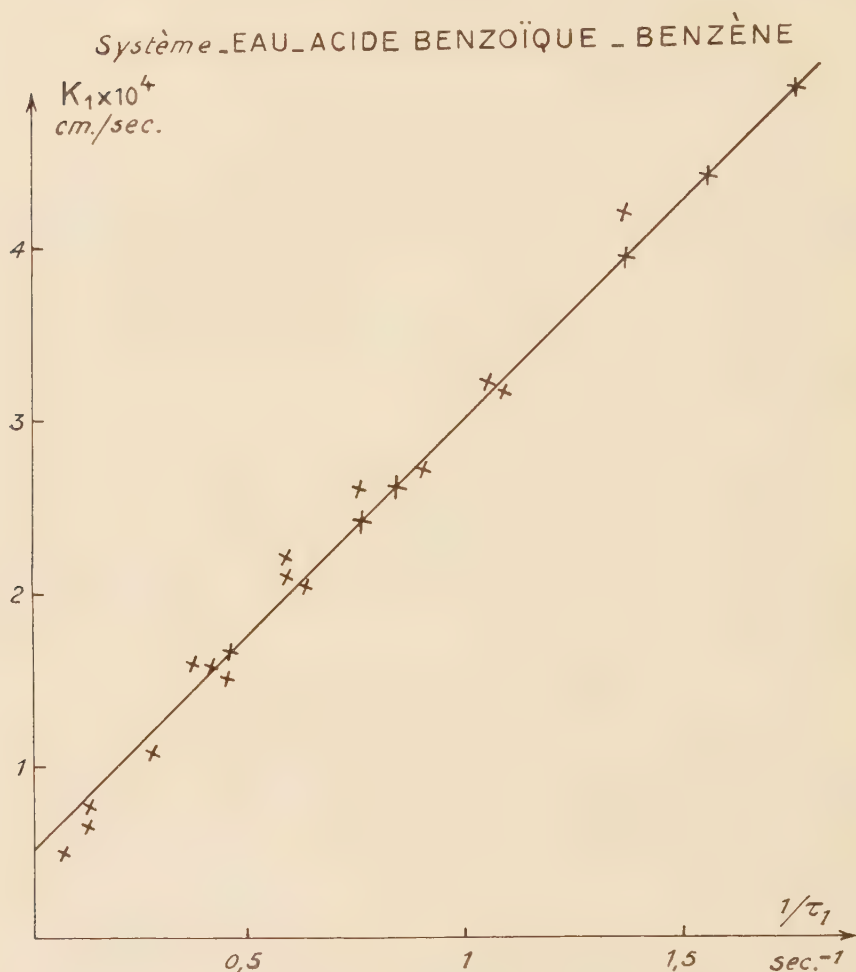


FIG. 9. — Variations de la conductance de transfert K_1 relative à la formation de la goutte avec le temps de formation de la goutte (d'après les valeurs du tableau 6).

par de l'eau, pour deux ajutages différents, on obtient deux droites qui se coupent pour les grandes valeurs du temps de formation. L'ajutage 1 est un ajutage à parois minces de grand diamètre intérieur, l'ajutage 2 est un ajutage à parois épaisses de petit diamètre intérieur. (Valeurs du tableau 5). (Fig. 11).

Pour l'extraction d'acide acétique de gouttes d'eau par la méthyl-

lisobutylcétone, le produit $K_1 \tau_1$ est constant et indépendant du diamètre de la goutte. (Valeurs des tableaux 1 et 2) :

$$K_1 = \frac{0,023}{\tau_1}$$

Il en est de même pour l'extraction de l'acide acétique de gouttes d'eau par l'éther isopropylique. (Valeurs du tableau 3) :

$$K_1 = \frac{0,0396}{\tau_1}$$

L'ensemble de ces résultats prouve bien la loi de variation linéaire de la conductance K_1 relative à la formation de la goutte avec l'inverse du temps de formation.

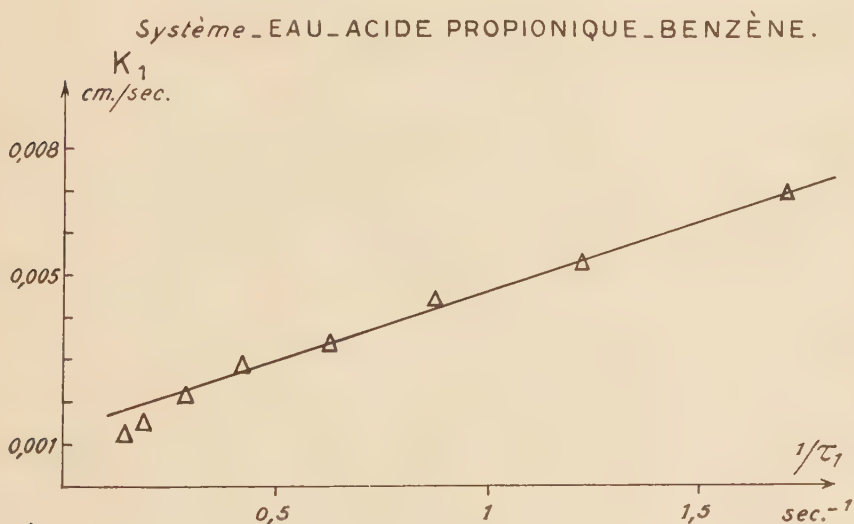


FIG. 10 — Variations de la conductance de transfert K_1 avec le temps de formation de la goutte, (d'après les valeurs du tableau 7).

C — Conductance de transfert K_2 relative au mouvement libre de la goutte dans la phase continue

Ici encore un certain nombre de corrélations ont été proposées : COULSON et RICHARDSON interprètent les variations de cette conductance avec celle du nombre de REYNOLDS de la goutte. PRATT a proposé une autre corrélation qui consiste à porter, en coordonnées logarithmiques, les variations des deux nombres sans dimension :

$$\frac{K_2}{u} \quad \text{et} \quad Re$$

Il obtient ainsi des droites de pentes négatives ou positives suivant les cas.

Système_EAU_ACIDE ACÉTIQUE_NITROBENZÈNE.

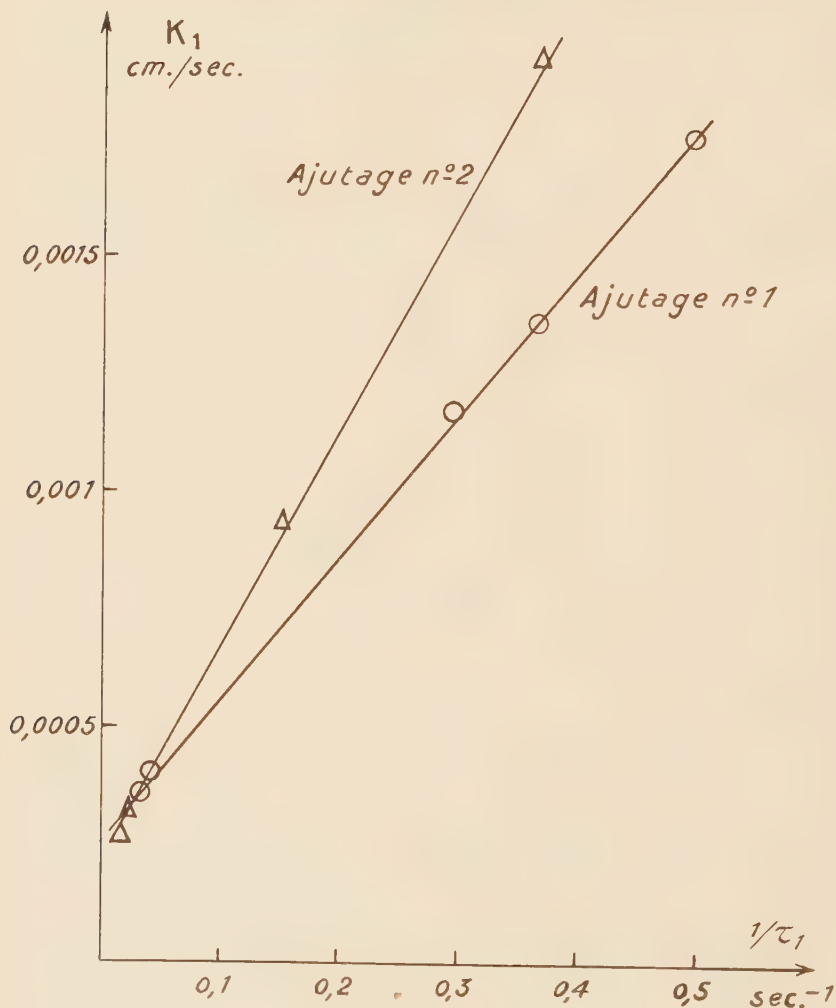


FIG. 11. — Variations de la conductance K_1 relative à la formation de la goutte, avec le temps de formation (d'après les valeurs du tableau 5).

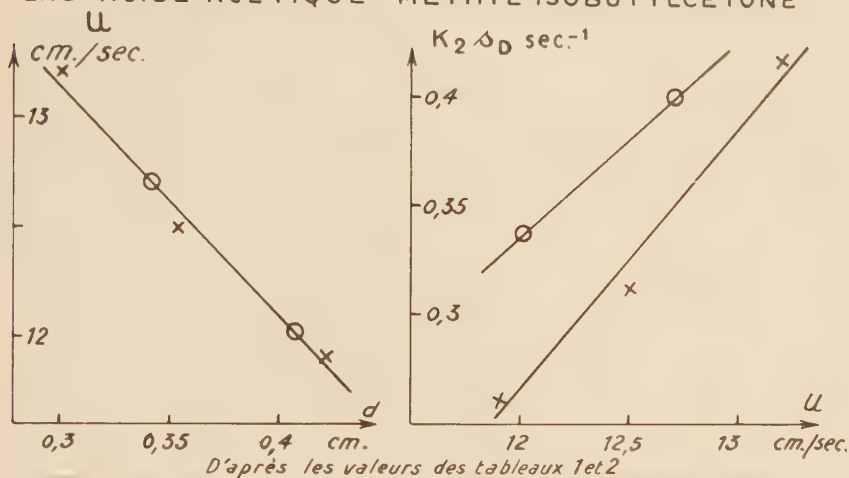
Or de l'ensemble des résultats que nous avons obtenus on peut tirer les conclusions suivantes :

La conductance K_2 relative à la chute ou l'ascension des gouttes est indépendante du temps de circulation, donc du trajet parcouru par la goutte.

Quelles que soient les variations de K_2 avec le diamètre de la goutte et les variations de la vitesse de circulation u avec ce diamètre, le produit $K_2 s_D$ croît avec la vitesse de circulation de la goutte.

Pour l'extraction d'acide acétique de gouttes d'eau par la méthyl-isobutylcétone, la conductance K_2 est sensiblement indépendante

EAU-ACIDE ACÉTIQUE - MÉTHYL ISOBUTYLCÉTONE



EAU-ACIDE ACÉTIQUE - NITROBENZÈNE

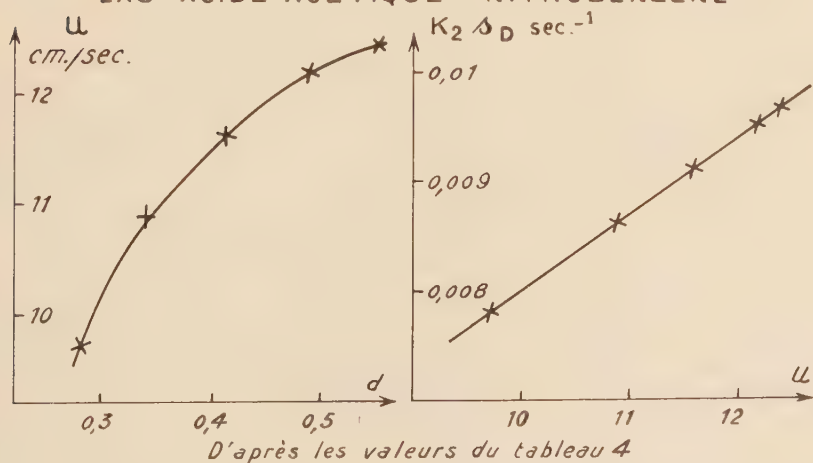


FIG. 12

Vitesse de circulation
et diamètre de la goutte.

Variations de $K_2 s_D$
en fonction de la vitesse de circulation.

du diamètre de la goutte et elle varie avec la teneur en soluté dans la goutte (valeurs des tableaux 1 et 2). La vitesse de circulation u des gouttes décroît linéairement quand le diamètre de la goutte croît et le produit $K_2 s_D$ croît avec la vitesse de circulation u , le rapport

$u/K_2 s_D$ étant égal à la hauteur d'une unité de transfert, grandeur essentiellement positive (fig. 12). Pour l'extraction d'acide acétique de gouttes d'eau par l'éther isopropylique, la conductance K_2 est indépendante du diamètre de la goutte, la vitesse de circulation u décroît quand le diamètre de la goutte croît et le produit $K_2 s_D$ croît avec u (Valeurs du tableau 3).

Pour l'extraction d'acide acétique de gouttes de nitrobenzène par de l'eau, la conductance K_2 croît avec le diamètre de la goutte de même que la vitesse de circulation u et le produit $K_2 s_D$ croît linéairement avec u , comme le montre la figure 12, (valeurs du tableau 4).

En conclusion, quelles que soient les variations de K_2 et de u avec le diamètre de la goutte, le produit $K_2 s_D$ croît avec u , le rapport $u/K_2 s_D$ étant égal à la hauteur d'une unité de transfert.

TABLEAU 1

Système Eau-Acide acétique-Méthylisobutylcétone

Phase Dispersée = Eau + Acide Acétique — $C_{2A0} = 0.8123$ moles/litre.

Phase Continue = Méthylisobutylcétone — $C_{2E0} = 0$.

D'après les résultats expérimentaux de LICHT et PANSING

d cm	s_D cm ⁻¹	u cm/sec	τ_1 sec	τ_2 sec	τ sec	$C_2 A_1$	$K s_D \tau$	K cm/sec	$K_2 s_D$ sec ⁻¹	K_2 cm/sec	$K_1 s_D \tau_1$	$K_1 \tau_1$
0.294	20.4	13.2	0.6	1.23	1.83	0.487	1.01	0.027				
—	—	—	—	2.12	2.72	0.406	1.37	0.024 5	0.42	0.020 6	0.47	0.023
—	—	—	—	3.18	3.78	0.325	1.815	0.023 8				
—	—	—	—	4.53	5.13	0.244	2.39	0.022 8				
0.355	16.9	12.5	0.47	2	2.47	0.487	1.01	0.024 2				
—	—	—	—	3.12	3.59	0.406	1.37	0.022 7				
—	—	—	—						0.311	0.018 4	0.385	0.022 8
—	—	—	—	4.6	5.07	0.325	1.815	0.021 2				
—	—	—	—	6.35	6.82	0.244	2.39	0.020 7				
0.419	14.3	11.9	0.40	2.6	3	0.487	1.01	0.023 5				
—	—	—	—	4	4.40	0.406	1.37	0.021 8				
—	—	—	—						0.252	0.018	0.336	0.023 4
—	—	—	—	5.65	6.05	0.325	1.815	0.021				
—	—	—	—	7,9	8.3	0.244	2.39	0.020				

TABLEAU 2

*Système Eau-Acide acétique-Méthylisobutylcétone*Phase Dispersée = Eau + Acide Acétique — $C_{2A0} = 1.063$ moles/litre.Phase Continue = Méthylisobutylcétone — $C_{2E0} = 0$.

D'après les résultats expérimentaux de LICHT et CONWAY

d cm	s_D cm^{-1}	u cm/sec	τ_1 sec	τ_2 sec	τ sec	$C_2 A_i$	$K_{SD} \tau$	K	$K_2 s_D$	K_2	$K_1 s_D \tau_1$	$K_1 \tau_1$
0.406	14.75	12	0.86	1.06	1.92	0.73	0.71	0.025				
—	—	—	—	2.12	2.98	0.61	1.06	0.024 4	0.33	0.022 9	0.34	0.023
—	—	—	—	4.22	5.08	0.426	1.77	0.023 7				
0.342	17.5	12.7	0.86	0.6	1.46	0.763	0.62	0.024				
—	—	—	—	1	1.86	0.708	0.77	0.023 4				
—	—	—	—	2	2.86	0.59	1.135	0.022 9	0.40	0.022 9	0.38	0.022
—	—	—	—	4	4.86	0.394	1.935					
—	—	—	1.73	0.6	2.33	0.763	0.62	0.015 7			0.38	0.022
—	—	—	3	—	3.6	—	—	0.009 8			0.38	—

TABLEAU 3

*Système Eau-Acide acétique-Éther isopropylique*Phase Dispersée = Eau + Acide Acétique — $C_{2A0} = 1.063$ moles/litre.Phase Continue = Éther Isopropylique — $C_{2E0} = 0$.

D'après les résultats expérimentaux de LICHT et CONWAY

d cm	s_D cm^{-1}	u cm/sec	τ_1 sec	τ_2 sec	τ sec	$C_2 A_i$	K_S, τ	K cm/sec	$K_2 s_D$ sec^{-1}	K_2 cm/sec	$K_1 s_D \tau_1$	$K_1 \tau_1$
0.451	13.3	14.8	1.3	0.85	2.15	0.904	0.87	0.030 4				
—	—	—	—	1.72	3.02	0.851	1.2	0.030 4	0.405	0.030 4	0.525	0.039 6
—	—	—	—	3.43	4.73	0.755	1.84	0.030 4				
0.383	15.65	15.9	1.3	0.8	2.1	0.882	1	0.030 4				
—	—	—	—	1.6	2.9	0.823	1.38	—	0.476	0.030 4	0.62	0.039 6
—	—	—	—	3.2	4.5	0.712	2.14	—				

TABLEAU 4

Système Eau-Acide acétique-Nitrobenzène

Phase Dispersée = Nitrobenzène + Acide Acétique.

Phase Continue = Eau $C_{2E0} = 0$.

Transfert pendant la chute libre des gouttes

D'après les résultats expérimentaux de GARNER ET SKELLAND

d cm	s_D cm ⁻¹	τ_2 sec	u cm/sec	C_{2A0} moles/ litre	C_{2A1} moles/ litre	$K_2 s_D \tau_2$	$K_2 s_D$ sec ⁻¹	$K_2 \times 10^4$ cm/sec
0.278	21.58	6.48	9.7	0.505	0.316	0.050 6	0.007 8	3.6
0.338	17.75	5.77	10.9	0.546	0.355	0.049 5	0.008 6	4.85
0.411	14.6	5.41	11.6	0.563	0.344	0.051 8	0.009 1	6.2
0.485	12.4	5.15	12.2	0.575	0.385	0.049	0.009 5	7.6
0.547	11	5.06	12.4	0.575	0.385	0.049	0.009 7	8.8

TABLEAU 5

Système Eau-Acide acétique-Nitrobenzène

Phase Dispersée = Nitrobenzène + Acide Acétique.

Phase Continue = Eau $C_{2E0} = 0$.

D'après les résultats expérimentaux de GARNER ET SKELLAND

d cm	s_D cm ⁻¹	u cm/ sec	τ_1 sec	τ_2 sec	τ sec	C_{2A0} moles/ litre	C_{2A1} moles/ litre	$K s_D \tau$	K cm/sec	$K_2 s_D$ sec ⁻¹	K_2 cm/ sec	$K_1 s_D \tau_1$	K_1 cm/sec
Ajutage n° 1													
0.608	9.9	11.1	2	6.3	8.3	1.07	0.35	0.143	0.001 75			0.034	0.001 7
—	—	—	—	5.5	7.5	—	0.40	0.129	—				
—	—	—	—	3.9	5.9	—	0.51	0.101	—	0.017	0.017		
—	—	—	—	2.0	4	—	0.655	0.07	—				
—	—	—	—	0.74	2.74	—	0.786	0.045	—				
0.595	10	—	2.7	0		1.048	0.820					0.036 4	0.001 35
0.599	—	—	3.5	0			0.788					0.042	0.001 18
0.602	—	—	27.3	0			0.502					0.105	0.000 585
0.599	—	—	29.8	0			0.492					0.105	0.000 356
Ajutage n° 2													
0.576	10.4		2.7			1.048	0.732					0.052 0	0.001 85
0.583	10.3		6.5				0.684					0.061	0.000 90
0.602	10		43.4				0.383					0.136	0.000 32
0.608	9.9		51.6				0.403					0.131	0.000 25

TABLEAU 6

Système Eau-Acide Benzoïque-Benzène

Transfert pendant la formation et la coalescence des gouttes.

Phase Continue = Eau + Acide Benzoïque.

Phase Dispersée = Benzène $C_{2E0} = 0$.

D'après les résultats expérimentaux de COULSON et SKINNER.

v cm ³	s_D cm-1	τ_1 sec	$C_2 A_0$ mole/litre	E_2	$K_1 s_D \tau_1$	$K_1 \times 10^4$
0.050 5	13.1	0.515	0.010 9	σ_v 0.33		4.85
0.051	—	0.635	0.011 7	0.37		4.4
0.053	—	0.91	0.011 6	0.36		3
0.051	—	1.11	0.011 1	0.40		2.73
0.051	—	1.27	0.011 7	0.38		2.28
0.050	—	2.2	0.011 6	0.44		1.53
0.070 7	11.7	0.565	0.010 95	0.33		5
0.065 5	12	0.712	0.011 6	0.44		3.96
0.066 6	—	1.18	0.011 1	0.37		2.62
0.067	—	1.58	0.011 6	0.39		2.05
0.068 4	—	2.38	0.011 4	0.415		1.45
0.081	11.2	7.57	0.011 5	0.625		0.74
0.091	10.8	0.73	0.011-0	0.334		4.2
0.100	10.4	0.915	0.011 8	0.3		3.16
0.102	10.4	1.29	—	0.326		2.44
0.105	10.3	1.71	—	0.37		2.10
0.096	10.6	2.22	0.010 8	0.39		1.65
0.111	10	1.31	0.011 3	0.34		2.6
0.113	—	1.71	—	0.38		2.22
0.109	—	2.66	—	0.39		1.47
0.116	—	3.58	0.011 2	0.38		1.06
0.118	—	7.95	0.011 3	0.514		0.64
0.120	—	14.1	—	0.68		0.48

TABLEAU 7

Système Eau-Acide Propionique-Benzène

Transfert pendant la formation et la coalescence des gouttes.

Phase Continue = Eau + Acide Propionique.

Phase Dispersée = Benzène + $C_{2E0} = 0$.

D'après les résultats expérimentaux de COULSON et SKINNER.

v cm ³	s_D cm-1	τ_1 sec	$C_2 A_0$	$E_2 = K_1 s_D \tau_1$	K_1 cm/sec
0.072 5	11.6	0.58	5.11	0.045	0.006 7
0.071	11.7	0.82	5.14	0.05	0.005 2
0.072	11.6	1.15	5.26	0.06	0.004 5
0.074	11.5	1.6	5.2	0.066	0.003 56
0.075	11.45	2.44	5.11	0.078 5	0.002 8
0.078	11.3	3.44	5.2	0.083	0.002 12
0.077	11.35	5.5	—	0.085	0.001 37
0.079	11.3	8.8	—	0.106 5	0.001 07

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HIGBIE R., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* 1935, 31, 365.
- [2] LEWIS W. K. et WHITMAN W. G., *Ind. Eng. Chem.*, 1924, 16, 650.
- [3] SAWISTOWSKY H., *Jour. imp. Coll. Chem. Eng. Soc.*, 1955, 9, 73.
- [4] KISCHINEWSKY M. K., *Shu. Priklad. Khim. S. S. S. R.* — 1949, 22, 1173, 1955, 28, 881 — 1957, 30, 1386.
- [5] DANCKWERTS P. V., *Ind. Eng. Chem.*, 1951, 43, 1460.
- [6] SIGWART K. et NASSENSTEIN H., *Ver. Deut. Ing. Zeit.*, 1956, 98, 453.
- [7] KROEPELIN H. et NEUMANN H. J., *Abhandl. Braunschweig. Wiss. Ces.*, 1957, 9, 134.
- [8] STERLING C V. et SCRIVEN L. E., *A. I. Ch. E. Journal*, 1959, 5, 514.
- [9] CHILTON T. H. et COLBURN A. P., *Ind. Eng. Chem.*, 1935, 27, 255.
- [10] SHERWOOD T. K., EVANS J. E., LONGCOR J. V. A., *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, 1939, 35, 597.
- [11] WEST F. B., ROBINSON P. A., MORGENTHAUER A. C., BECK T. R., MAC GREGOR D. K., *Ind. Eng. Chem.*, 1951, 43, 234.
- [12] LICHT W. et CONWAY J. B., *Ind. Eng. Chem.*, 1950, 42, 1151.
- [13] LICHT W. et PANSING W. F., *Ind. Eng. Chem.*, 1953, 45, 1885.
- [14] COULSON J. M. et SKINNER S. J., *Chem. Eng. Sci.*, 1952, 1, 197.
- [15] GARNER F. H. et SKELLAND A. H. P., *Ind. Eng. Chem.*, 1954, 46, 1255.
- [16] PRATT H. R. C., *Industrial Chemist*, 1955, Février, 63.

SIXIÈME PARTIE

LES COLONNES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A CONTRE-COURANT

SOMMAIRE

Le calcul des colonnes d'extraction liquide-liquide est repris complètement, en tenant compte des miscibilités du diluant et du solvant et des variations des débits des phases, donc sans faire aucune hypothèse simplificatrice. L'influence du fonctionnement hydrodynamique de la colonne sur l'efficacité de celle-ci est mis en évidence. On montre qu'une seule grandeur suffit à caractériser l'efficacité de la colonne : cette grandeur est le « temps unitaire de transfert », c'est-à-dire l'inverse du produit de la conductance de transfert par l'aire spécifique des gouttes de la phase dispersée. On établit aussi l'équation générale d'un échangeur de matière valable aussi bien pour les échangeurs ouverts (colonnes d'extraction) que pour les échangeurs fermés (Mélangeurs-décanteurs).

Les résultats d'une étude expérimentale d'une colonne à garnissage sont exposés. La comparaison des résultats obtenus par les formules établies rigoureusement aux résultats obtenus par les formules approchées utilisées habituellement prouve l'intérêt des formules proposées. On montre d'autre part que les résultats obtenus par ces formules sont susceptibles d'une interprétation très simple et générale.

CHAPITRE XI

ÉQUATIONS DE FONCTIONNEMENT DES COLONNES D'EXTRACTION

1 — INTRODUCTION

Cette dernière partie est consacrée à l'étude des colonnes d'extraction, c'est-à-dire aux échangeurs de matière fonctionnant à continu et à contre-courant.

Le calcul des colonnes a toujours été fait d'une part en supposant l'immiscibilité du solvant et du diluant, constituants essentiels des deux phases alimentation et extracteur et d'autre part en négligeant les variations des débits des phases, au cours de la traversée de la colonne, variations dues aux transferts des constituants d'une phase à l'autre.

Or il est possible de tenir compte des transferts simultanés des trois constituants et des variations des débits des phases et de mener ainsi des calculs rigoureux permettant de définir avec précision l'efficacité d'une colonne. Les résultats de cette étude sont présentés dans ce chapitre. Les résultats d'une étude expérimentale sont présentés dans le chapitre suivant.

2 — DESCRIPTION DE LA COLONNE

Une colonne d'extraction fonctionne en continu; la phase alimentation contenant le soluté à extraire entre dans la colonne par une de ses extrémités, tandis que la phase extracteur, riche en solvant, rentre par l'autre extrémité. Les deux phases circulent dans la colonne à contre-courant et le soluté passe de la phase A dans la phase E. Le contact entre les deux phases est réalisé par la dispersion de l'une

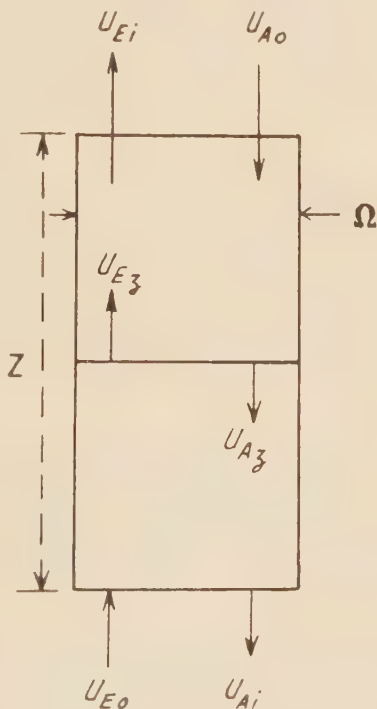


FIG. 1. — Schéma de principe de fonctionnement d'une colonne

dans l'autre et des gouttes de l'une des phases circulent à travers la seconde phase dite phase continue. La colonne ainsi décrite constitue une colonne à pulvérisation. On conçoit que plus le nombre de gouttes présentes dans la colonne est grand et plus l'aire spécifique de celles-ci est grande, meilleure sera l'extraction.

On augmente encore le nombre de gouttes présentes dans la colonne en remplissant celle-ci d'un garnissage qui assume trois fonctions : Premièrement augmenter la longueur du trajet parcouru par les gouttes, deuxièmement assurer la rupture plus ou moins fréquente de ces gouttes et troisièmement homogénéiser la phase continue.

3 — FONCTIONNEMENT HYDRODYNAMIQUE

Étant donné le rôle privilégié que joue la phase dispersée, nous allons définir un certain nombre de grandeurs la caractérisant, grandeurs qui nous permettront, par la suite, de montrer l'influence du fonctionnement hydrodynamique de la colonne sur l'efficacité de celle-ci. Nous définirons ces grandeurs dans le cas où les deux phases circulent dans la colonne sans qu'il y ait transfert de matière.

« La rétention dynamique de la phase dispersée » est le volume de celle-ci présente dans la colonne à un instant donné. Elle est donnée par l'expression :

$$R_D = \beta \varepsilon \Omega Z \quad (\text{VI.1})$$

où β est le taux de rétention dynamique de cette phase, ε la porosité du garnissage, Ω l'aire de la section droite de la colonne et Z sa hauteur (le produit $\varepsilon \Omega Z$ représente le volume libre offert aux deux phases dans la colonne).

A la notion de rétention dynamique, il est intéressant de relier celle du « Temps de séjour » de la phase dispersée dans la colonne, égale au rapport de la rétention dynamique au débit de cette phase :

$$\tau_D = R_D / U_D \quad (\text{VI.2})$$

Ce temps de séjour est une grandeur moyenne, moyenne des temps de séjour de chacune des gouttes présentes dans la colonne.

A cette grandeur, il est naturel d'associer celle de la « vitesse moyenne de circulation des gouttes » égale au rapport de la hauteur de colonne au temps de séjour de la phase dispersée :

$$U_D = Z / \tau_D \quad (\text{VI.3})$$

En remplaçant successivement τ_D puis R_D par leurs expressions (2 et 1), la vitesse ainsi définie s'exprime en fonction du débit et du taux de rétention de la phase dispersée par :

$$u_D = U_D / \varepsilon \beta \Omega \quad (\text{VI.4})$$

Quand il y a transfert de matière, les grandeurs β et u_D varient en chaque niveau de la colonne. Nous les considérerons comme des

grandeurs moyennes par rapport à l'ensemble des gouttes se trouvant en ce niveau de la colonne.

4 — LES BILANS

Le calcul d'une colonne se fait à partir des bilans de matière : bilans partiels et bilans locaux.

Le bilan massique partiel du soluté entre une section Z de la colonne et l'extrémité inférieure, par exemple, s'écrit :

$$\rho_E U_E X_{2E} + \rho_{A1} U_{A1} X_{2A1} = \rho_A U_A X_{2A} + \rho_{E0} U_{E0} X_{2E0}$$

que l'on peut encore écrire sous la forme :

$$\rho_E U_E X_{2E} = \rho_A U_A X_{2A} + \Delta_2 \quad (\text{VI.5})$$

où Δ_2 représente le débit net massique du soluté. (5) est l'équation de la courbe opératoire du soluté, courbe des points ayant pour cordonnées les titres massiques du soluté dans chacune des phases, en chaque niveau de la colonne. La construction de cette courbe se fait à partir de l'isotherme de solubilité (cf. TREYBAL [1]). Désignons-la par :

$$X_{2E} = F(X_{2A}) \quad (\text{VI.6})$$

Le bilan local de matière, pour un élément de hauteur dZ de colonne s'écrit :

$$d(\rho_E U_E) = V. a. \Omega. dZ = d(\rho_A U_A) \quad (\text{VI.7})$$

où V est la somme des vitesses de transfert de chacun des constituants : par unité de surface :

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \quad (\text{VI.8})$$

$a\Omega dZ$ est l'aire de contact, c'est-à-dire l'aire des gouttes de la phase dispersée contenues dans le volume ΩdZ . Comme PRATT [2] interprétons cette aire, comme le produit du volume de phase dispersée contenu dans ce volume par l'aire spécifique des gouttes, soit à partir de (1) :

$$a \Omega dZ = s_D (\varepsilon \beta \Omega dZ) \quad (\text{VI.9})$$

Cette décomposition, naturelle pour les colonnes à pulvérisation, peut sembler arbitraire pour les colonnes à garnissage, par suite de la turbulence qui cause la rupture plus ou moins fréquente des gouttes. Mais elle remplace une inconnue « a » par le produit de deux termes dont l'un est mesurable, le taux de rétention dynamique de la phase dispersée β .

Le bilan local appliqué à chacun des constituants du système s'écrit :

$$d(C_{\gamma E} U_E) = V_{\gamma}. a \Omega dZ = d(C_{\gamma A} U_A) \quad (\text{VI.10})$$

Entre les concentrations massiques, C_γ , les titres massiques et la densité d'une phase on a la relation :

$$C_{\gamma A} = \rho_A X_{\gamma A} \quad (\text{VI.11})$$

Nous disposons ainsi d'un système d'équations (7 à 11), dont la résolution conduit aux deux équations différentielles valables pour chacun des constituants dans chacune des phases :

$$\rho_A U_A d X_{\gamma A} = (V_\gamma - V X_{\gamma A}) s_D \cdot \varepsilon \beta \Omega dZ \quad (\text{VI.12})$$

$$\rho_E U_E d X_{\gamma E} = (V_\gamma - V X_{\gamma E}) s_D \cdot \varepsilon \beta \Omega dZ \quad (\text{VI.13})$$

Si β_M est la valeur moyenne du taux de rétention de la phase dispersée tout le long de la colonne, calculable à partir de la valeur mesurée de la rétention dynamique, par :

$$R_D = \int_Z \varepsilon \beta \Omega dZ = \varepsilon \beta_M \Omega Z \quad (\text{VI.14})$$

Les expressions intégrales de (12 et 13) fournissent les expressions de la hauteur Z de colonne nécessaire pour assurer l'extraction désirée, soit (1) :

$$Z = \frac{1}{\varepsilon \beta_M \Omega} \int_{s_D} \frac{\rho_A U_A d X_{\gamma A}}{(V_\gamma - V X_{\gamma A})} = \frac{1}{\varepsilon \beta_M \Omega} \int_{s_D} \frac{\rho_E U_E d X_{\gamma E}}{(V_\gamma - V X_{\gamma E})} \quad (\text{VI.15})$$

Cette grandeur s'exprime en fonction de paramètres géométriques : porosité du garnissage ε et aire de la section droite de colonne Ω , de **paramètres hydrodynamiques** : taux de rétention de la phase dispersée β_M et aire spécifique des gouttes de celle-ci s_D , de **paramètres de fonctionnement** : les débits des phases U_A et U_E ; de **paramètres physico-chimiques** : la vitesse de transfert du constituant considéré V_γ et la somme des vitesses de transfert des trois constituants V .

5 — LES VITESSES DE TRANSFERT

Le calcul de ces intégrales est possible, dans le cas général où il y a transferts simultanés des trois constituants, car nous avons établi, au chapitre X, la relation entre la somme des vitesses de transfert des trois constituants V et la vitesse de transfert du soluté. Celle-ci s'écrit sous la forme approchée (cf. V 31) :

$$V = \alpha V_2 \quad \alpha = \frac{1 + G'_E(X_{1Es}) + G'_A(X_{3As})}{1 - X_{1Es} - X_{3As}} \quad (\text{VI.16})$$

α se calcule directement sur l'isotherme de solubilité. X_{1Es} est le titre de saturation du diluant dans le solvant et X_{3As} est le titre de saturation du solvant dans le diluant. G'_E et G'_A sont les pentes des

(1) Pour simplifier l'écriture nous omettons d'indiquer les limites des intégrales

courbes $X_{1E} = G_E (X_{2E})$; $X_{3A} = G_A (X_{2A})$ en ces mêmes points. Quant à la vitesse de transfert du soluté, au lieu d'utiliser comme on le fait habituellement deux expressions de vitesse :

$$V_2 = K_A (C_{2A} - C_{2A}^*) = K_E (C_{2E}^* - C_{2E}) \quad (\text{VI.17})$$

en reportant chacune d'entre elles dans l'intégrale de la phase correspondante, on n'utilisera que l'expression de la vitesse par rapport à la phase extracteur (la raison de ce choix a été donnée au chapitre IX) soit :

$$V_2 = K (H C_{2A} - C_{2E}) \quad (\text{VI.18})$$

Cette expression est identique à la seconde expression (17), mais nous conservons la notation C_{2A} , C_{2E} pour rappeler que le transfert a lieu dans le sens phase A phase E.

Le processus de transfert dans une colonne est très complexe et la valeur de cette conductance K n'est pas susceptible d'être prédite à priori. Il en est de même de l'aire spécifique des gouttes de la phase dispersée, comme nous l'avons déjà dit.

Il n'est guère possible en outre de déterminer séparément les deux grandeurs K et s_D . Le but des expériences de laboratoire est donc de déterminer le produit de ces deux grandeurs. Ce produit est caractéristique de la colonne, du système étudié et du sens du transfert. Il a les dimensions de l'inverse d'un temps, que nous avons proposé d'appeler « **Le temps unitaire de transfert** » (cf. Chapitre X. Expression V,35). Nous allons établir les expressions rigoureuses permettant le calcul du produit $K s_D$ dans les trois cas possibles de transfert, à savoir :

- le cas où il n'y a transfert que d'un seul constituant, le soluté, le diluant et le solvant étant immiscibles;
- le cas où il y a transfert de deux constituants sur trois;
- le cas général où il y a transferts simultanés des trois constituants.

6 — TRANSFERT DU SOLUTÉ

Quand, aux faibles concentrations du soluté, le diluant et le solvant peuvent être considérés comme immiscibles, la vitesse V est égale à la vitesse de transfert du soluté V_2 , dont l'expression est donnée par (18) :

$$V = V_2$$

Les débits variables des phases A et E tout le long de la colonne s'expriment simplement en fonction des débits constants du diluant et du solvant :

$$U_A \rho_A X_{1A} = L_1 \rho_1; \quad U_E \rho_E X_{3E} = L_3 \rho_3 \quad (\text{VI.19})$$

Les expressions (15) de la hauteur de colonne, compte tenu de (18 et 19) s'écrivent alors, toutes transformations effectuées :

$$\begin{aligned} Z &= \frac{L_1}{\varepsilon \beta_M \Omega} \times \frac{1}{K_{SD}} \int_Z \frac{\rho_1}{HC_{2A} - C_{2E}} d \left(\frac{X_2}{X_1} \right)_A \\ &= \frac{L_3}{\varepsilon \beta_M \Omega} \times \frac{1}{K_{SD}} \int_Z \frac{\rho_3}{HC_{2A} - C_{2E}} d \left(\frac{X_2}{X_3} \right)_E \end{aligned} \quad (VI.20)$$

où l'on a sorti des intégrales le produit K_{SD} . Celui-ci étant unique, il suffira, pour le calculer, d'utiliser une seule de ces expressions.

Les intégrales portent le nom de « Nombre d'unités de transfert ». Dans celles-ci interviennent à la fois des titres massiques et des concentrations massiques et le rapport des titres du soluté et du diluant pour la phase alimentation.

Les « hauteurs d'unités de transfert », concept introduit par CHILTON et COLBURN [3] sont définies par :

$$Z = H U T \times N U T$$

Elles ont pour expressions :

$$H U T_A = \frac{L_1}{\varepsilon \beta_M \Omega} \times \frac{1}{K_{SD}} \quad H U T_E = \frac{L_3}{\varepsilon \beta_M \Omega} \times \frac{1}{K_{SD}} \quad (VI.21)$$

L'une de ces phases est dispersée, supposons que ce soit la phase alimentation. Comme la concentration du soluté est faible, le diluant et le solvant étant immiscibles, le débit de cette phase varie peu et le rapport :

$$\frac{L_1}{\varepsilon \beta_M \Omega} \sim \frac{U_A}{\varepsilon \beta_M \Omega} = \frac{U_D}{\varepsilon \beta_M \Omega} = u_D$$

est peu différent de la vitesse moyenne de circulation des gouttes de la phase dispersée (4). D'autre part l'inverse de K_{SD} est le temps unitaire de transfert. La hauteur d'unité de transfert, par rapport à la phase dispersée, s'interprète ainsi par la relation (22), qui est l'analogue de celle établie pour le mouvement libre d'une goutte (cf. V. 38) :

$$H U T_D \simeq \frac{u_D}{K_{SD}} \simeq u_D \times T U T \quad (VI.22)$$

Les hauteurs d'unité de transfert sont de plus liées par la relation très simple :

$$H U T_E = \frac{L_3}{L_1} \times H U T_A \quad (VI.23)$$

où L_1 et L_3 sont les débits constants du diluant et du solvant. La simplicité de cette relation est une conséquence des calculs rigoureux effectués et du fait de n'avoir introduit qu'une seule expression de vitesse dans les intégrales du nombre d'unités de transfert.

Rappelons ici les expressions de la hauteur Z de colonne généralement utilisées [1, 4]. Elles sont obtenues en négligeant les variations des débits des phases tout le long de la colonne et en utilisant les deux expressions de vitesse (17) reportées respectivement dans l'intégrale correspondante. La décomposition de l'aire de contact proposée n'est pas non plus effectuée. Soit :

$$Z = \frac{U_A}{K_A a \Omega} \int_Z \frac{d C_{2A}}{C_{2A} - C_{2A}^*} = \frac{U_E}{K_E a \Omega} \int_Z \frac{d C_{2E}}{C_{2E}^* - C_{2E}} \quad (\text{VI.24})$$

Ces expressions conduisent à la détermination de deux grandeurs $K_A \cdot a$ et $K_E \cdot a$, qui n'ont souvent aucun rapport simple entre elles, surtout quand la courbe de distribution n'est pas une droite. La relation entre les hauteurs d'unité de transfert correspondant à la relation (23) s'écrit alors :

$$H U T_E = \frac{U_E}{U_A} \times \frac{K_A}{K_E} \times H U T_A \quad (\text{VI.25})$$

On voit qu'elle n'a pas la simplicité de celle que nous avons obtenue. Signalons aussi que ces expressions étaient jusqu'à présent utilisées dans tous les cas, même quand il y a transferts simultanés des trois constituants.

7 — TRANSFERTS DE DEUX CONSTITUANTS SUR TROIS

Étudions, par exemple, le cas où le diluant est insoluble dans la phase extracteur, dans le domaine de concentrations utilisées, alors que le solvant est soluble dans la phase alimentation. Ce cas est représenté sur la figure 2.

Le calcul de la hauteur de colonne est dans ce cas très simple si au lieu d'utiliser les équations générales (15) on repart de l'équation différentielle (10) considérée uniquement pour le soluté et pour la phase alimentation. Elle s'écrit sous la forme intégrale, en tenant compte de la décomposition de l'aire de contact (9) :

$$Z = \frac{1}{\varepsilon \beta_M \Omega} \int_Z \frac{d (U_A C_{2A})}{s_D V_2} \quad (\text{VI.26})$$

Si l'on utilise l'expression de Z par rapport à la phase alimentation, c'est parce que le débit de cette phase s'exprime simplement en fonction du débit constant du diluant dans cette phase, le diluant étant insoluble dans la phase extracteur.

$$U_A \rho_A X_{1A} = L_1 \rho_1 \quad (\text{VI.27})$$

Remplaçant V_2 par son expression (18) et le débit U_A par (27), l'expression (26) de Z s'écrit, toutes transformations effectuées :

$$Z = \frac{L_1}{\varepsilon \beta_M \Omega} \times \frac{1}{K s_D} \int_Z \frac{\rho_1}{H C_{2A} - C_{2E}} d \left(\frac{X_2}{X_1} \right)_A \quad (\text{VI.28})$$

On retrouve une expression identique à celle obtenue dans le cas précédent.

Le calcul de cette intégrale nécessite la connaissance de l'isotherme de solubilité pour le calcul du rapport des titres du soluté et du diluant $(X_2/X_1)_A$. Le calcul nécessite également la connaissance de la courbe de distribution et de la courbe de variations des densités massiques

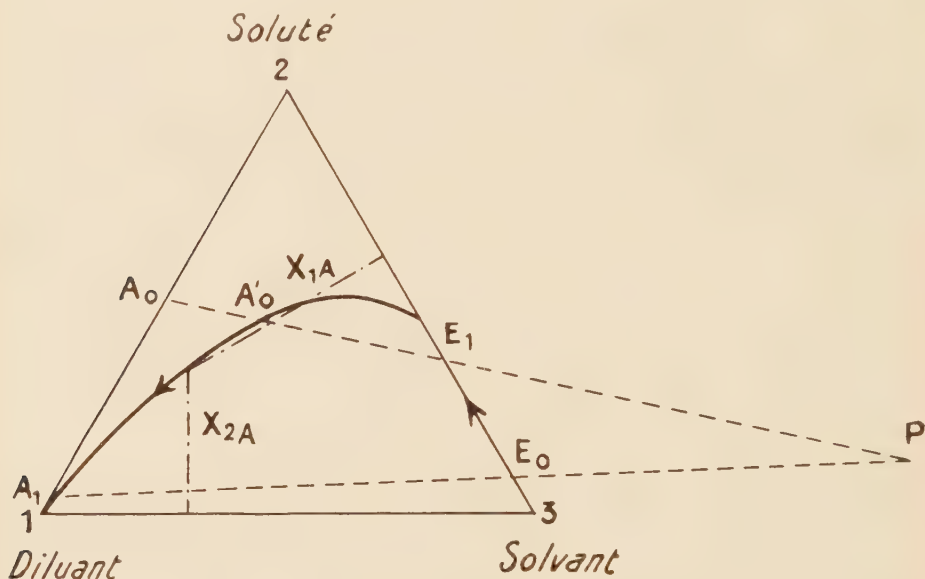


FIG. 2 — Isotherme de solubilité. Cas où le diluant est insoluble dans la phase Extracteur.

de chacune des phases en fonction du titre correspondant du soluté, ceci pour le calcul des concentrations massiques à partir des titres massiques. Il n'est en effet pas correct de négliger les variations des densités des phases. (Un exemple complet de calcul est donné dans le chapitre suivant.)

8 — TRANSFERTS SIMULTANÉS DES TROIS CONSTITUANTS

Dans le cas général où il y a transferts simultanés des trois constituants, la somme V des vitesses de transfert des trois constituants est reliée à la vitesse de transfert du soluté V_2 par (16).

Pour expliciter les expressions (15) de la hauteur de colonne, il faut aussi exprimer les variations des débits de chacune des phases tout le long de la colonne. (Nous traiterons le problème sur l'intégrale correspondant à la phase extracteur, la méthode est identique pour la seconde intégrale).

Une première relation entre les débits nous est donnée par le bilan partiel du soluté (5). Une seconde relation s'obtient en formant

le rapport des équations différentielles traduisant les bilans locaux et appliquées au soluté (12 et 13), soit :

$$\frac{\rho_A U_A}{\rho_E U_E} = \frac{V_2 - V X_{2A}}{V_2 - V X_{2E}} \cdot \frac{d X_{2E}}{d X_{2A}} = \lambda \cdot F' \quad (\text{VI.29})$$

Le terme λ disparaît d'ailleurs au cours du calcul.

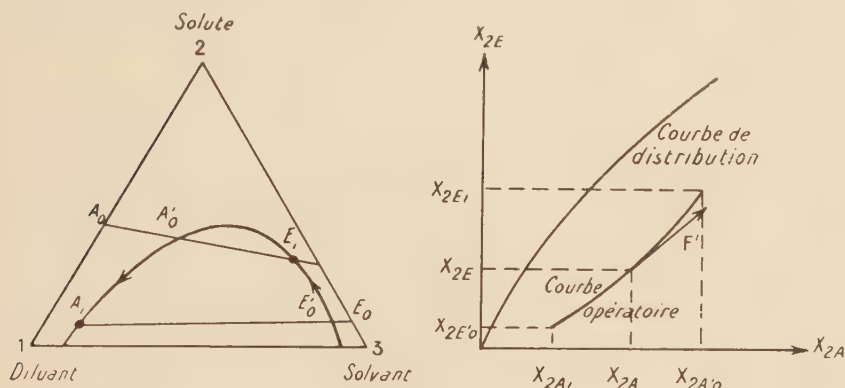


FIG. 3. — Isotherme de solubilité.

L'élimination du produit $\rho_A U_A$ entre (5 et 29) conduit à l'expression du débit $\rho_E U_E$ en fonction des titres massiques du soluté dans chacune des phases X_{2A} et X_{2E} , de la tangente à la courbe opératoire en ce point (fig. 3) et du débit net du soluté Δ_2 , soit :

$$\rho_E U_E = \frac{\Delta_2}{\lambda F' X_{2A} - X_{2E}} \quad (\text{VI.30})$$

Reportant cette expression dans celle de la hauteur de colonne (15), on obtient :

$$Z = \frac{1}{\varepsilon \beta_M \Omega} \int_{S_D} \frac{\Delta_2 d X_{2E}}{X_{2A} (V_2 - V X_{2A}) F' - X_{2E} (V_2 - V X_{2E})} \quad (\text{VI.31})$$

où l'on constate que le terme λ a bien disparu. En remplaçant maintenant les vitesses par leurs expressions (16 et 18), on obtient :

$$Z = \frac{\Delta_2}{\varepsilon \beta_M \Omega} \times \frac{1}{K_{SD}} \int_Z \frac{d X_{2E}}{(H C_{2A} - C_{2E}) X_{2A} (1 - \alpha X_{2A}) F' - X_{2E} (1 - \alpha X_{2E})} \quad (\text{VI.32})$$

Le calcul du produit K_{SD} grandeur unique, caractéristique de la colonne, du système et du sens du transfert est donc possible dans le cas général. Il est un peu plus complexe que dans les cas précédents mais il est très faisable.

La constante α se détermine sur l'isotherme de solubilité, le terme F' se détermine sur la courbe opératoire, qui n'est pas dans le cas général une droite. Enfin le débit net du soluté Δ_2 s'évalue en faisant le bilan du soluté à une des extrémités de la colonne, différence entre ce qui rentre par une phase et ce qui sort par l'autre.

Comme toujours l'isotherme de solubilité, la courbe de distribution et la courbe des variations des densités massiques de chacune des phases en fonction du titre correspondant du soluté sont nécessaires pour le calcul de l'intégrale (32). (Un exemple de calcul est traité dans le chapitre suivant).

9 — ÉQUATION GÉNÉRALE D'UN ÉCHANGEUR DE MATIÈRE

Nous terminerons ce chapitre en établissant l'équation générale d'un échangeur de matière, qu'il soit ouvert (Colonnes d'extraction) ou fermé (Mélangeurs-décanteurs).

Revenons aux équations différentielles initiales (12) et sans distinguer entre phase alimentation et phase extracteur, récrivons l'une d'entre elles, pour la phase dispersée, sous la forme :

$$\frac{U_D}{\varepsilon \beta \Omega} \cdot \rho_D \cdot d X_{2D} = (V_2 - V X_{2D}) s_D d Z \quad (\text{VI.33})$$

On reconnaît dans le terme $U_D/\varepsilon \beta \Omega$ la définition (4) de la vitesse moyenne de circulation des gouttes à la cote Z , soit u_D . Pendant le temps dt la hauteur dZ parcourue par ces gouttes est égale aux infiniments petits d'ordre supérieur près, à :

$$d Z = u_D dt \quad (\text{VI.34})$$

L'élimination de u_D et dZ de (33) à l'aide de (4 et 34) conduit directement à l'expression du « **temps de séjour de la phase dispersée** » dans la colonne, grandeur caractéristique du fonctionnement hydrodynamique de la colonne, soit :

$$\tau_D = \int \frac{\rho_D d X_{2D}}{s_D (V_2 - V X_{2D})} \quad (\text{VI.35})$$

En remplaçant maintenant les vitesses par leurs expressions (16 et 18) dans le cas général où il y a transferts simultanés des trois constituants, on obtient l'expression suivante :

$$\tau_D = \frac{1}{K_{SD}} \int \frac{\rho_D d X_{2D}}{(H C_{2A} - C_{2E}) (1 - \alpha X_{2D})} \quad (\text{VI.36})$$

Comme l'inverse de K_{SD} a été défini comme le temps unitaire

de transfert, on voit que l'on peut mettre cette expression sous la forme remarquable :

$$\tau_D = T U T \times N U T \quad (VI.37)$$

Cette relation généralise donc la relation de CHILTON et COLBURN pour les colonnes d'extraction :

$$Z = H U T \cdot N U T$$

Elle est en effet valable pour les échangeurs fermés du type mélangeur-décanteur, où le temps de séjour est le temps pendant lequel les phases restent en contact, et où l'aire spécifique des gouttes de la phase dispersée est une grandeur qui dépend directement de la puissance fournie pour disperser le système.

Elle est aussi valable pour les échangeurs ouverts, du type colonne d'extraction, et elle est particulièrement intéressante pour les colonnes à étages, où le temps de séjour représente la grandeur additive de chacun des étages. De plus pour les colonnes à plateaux perforés, l'aire spécifique des gouttes dépend directement, pour un système donné, de la taille des perforations et peut être évaluée. La constante de vitesse K peut ainsi être déterminée. Enfin pour les colonnes à pulsation, le temps de séjour d'une goutte est reliée à la fréquence de pulsation.

Enfin cette expression du temps de séjour est encore valable pour les échangeurs semi-fermés du type percolateur, où l'une des phases la phase continue est fixe, et où la phase dispersée circule d'une manière continue. Elle est valable à condition de l'appliquer à la phase continue fixe, le temps de séjour étant le temps pendant lequel on fait marcher l'appareil et l'aire spécifique s_D étant l'aire spécifique de contact de cette phase continue.

CHAPITRE XII

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

But de cette étude

L'étude expérimentale effectuée se proposait deux buts :

Le premier but était de montrer l'intérêt des formules exactes établies dans le chapitre précédent quant à la prédiction de l'efficacité d'une colonne d'extraction, ceci en comparant les résultats obtenus par ces formules aux résultats obtenus par les formules utilisées habituellement. Cette comparaison a été faite sur deux exemples, tout d'abord en utilisant les résultats d'une étude faite par SHERWOOD puis à partir d'une étude expérimentale effectuée par nous-même.

Le second but était de montrer l'intérêt de la décomposition de l'aire de contact « a » en deux termes, dont l'un est l'aire spécifique des gouttes de la phase dispersée s_D et l'autre le taux de rétention moyen β de cette phase, grandeur aisément mesurable. Cette décomposition permet de caractériser l'efficacité de la colonne par un seul terme : le produit de la conductance moyenne de transfert par l'aire spécifique des gouttes de la phase dispersée K_{SD} . Les variations de ce terme devant être plus faibles que les variations correspondantes du produit $K.a$.

I. — Étude critique des expériences de Sherwood

SHERWOOD, EVANS et LONGCOR [5] ont étudié l'extraction de l'acide acétique en solution aqueuse par la Méthylisobutylcétone, dans une colonne de 9 cm de diamètre et 142,5 cm de hauteur. Celle-ci était remplie d'un garnissage d'anneaux Raschig en graphite de dimension nominale 1/2 pouce. La phase Alimentation (phase aqueuse) était la phase continue, la phase extracteur était dispersée. La teneur en acide acétique de la phase alimentation à l'entrée de la colonne était de 6 % en poids. Ces auteurs n'ont pas mesuré la rétention dynamique de la phase dispersée et n'ont déterminé que le produit Ka : produit de la conductance de vitesse par rapport à la phase extracteur et de l'aire de contact par unité de volume de colonne. Les résultats de leurs calculs se trouvent dans la colonne 7 du tableau 1.

Comme le montre l'isotherme de solubilité de ce système, reproduite sur la figure 4, les miscibilités de l'eau et de la méthylisobutylcétone ne sont pas nulles.

Le calcul rigoureux du produit K_a pour ce système doit donc se faire en utilisant la formule (32). Nous avons donc recalculé les valeurs de K_a en utilisant cette formule.

Le terme α (16) a été calculé sur l'isotherme de solubilité.

La solubilité de l'eau dans la méthylisobutylcétone est de 2,3 % et

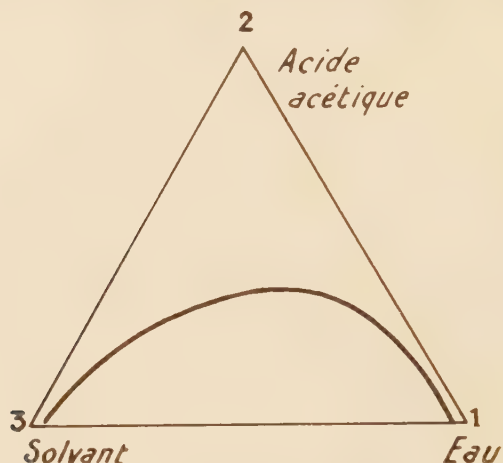


FIG. 4. — Isotherme de solubilité.
Système Eau-Acide Acétique-Méthylisobutylcétone.

celle de ce solvant dans l'eau est de 2 %. Les pentes des tangentes à l'isotherme de solubilité en ces points ont respectivement pour valeurs :

$$G'_A = \frac{\partial X_{3A}}{\partial X_{2A}} = 0,1 \qquad G'_E = \frac{\partial X_{1E}}{\partial X_{2E}} = 0,2$$

La valeur du terme α est donc :

$$\frac{1 + G'_E + G'_A}{1 - X_{3As} - X_{1Es}} = 1,35$$

Étant donné la faible teneur en soluté, les courbes opératoires peuvent être confondues avec des droites, dont la pente F' est égale au rapport des débits des phases A et E à l'entrée de la colonne. L'intégrale (32) a été calculée à l'aide de ces grandeurs et de la courbe de distribution donnée par ces auteurs. Le débit net du soluté a été calculé par la formule (5). Les valeurs de K_a ainsi obtenues sont reproduites dans la colonne 8 du tableau 1.

Nous avons d'autre part recalculé ces grandeurs K_a par l'intégrale

utilisée habituellement (25). Les valeurs ainsi obtenues sont reproduites dans la colonne 9 du tableau 1. La formule utilisée par SHERWOOD pour le calcul de K_a était une formule logarithmique constituant une approximation de l'intégrale utilisée habituellement (25).

TABLEAU 1

*Extraction de l'Acide Acétique en Solution Aqueuse
par la Methylisobutylcétone dispersée*

(D'après les valeurs expérimentales de SHERWOOD (5))

1	2	3	4	5	6	7	8	9
U_D	U_c	X_{2A0}	X_{2A1}	X_{2E0}	X_{2E1}	K_a Sherwood sec ⁻¹	K_a Formule (32) sec ⁻¹	K_a Formule (25) sec ⁻¹
cm/sec	cm/sec	Titres massiques						
0.336	0.084	0.058	0.009 6	0.005	0.0202	0.006	0.006 4	0.007 0
	0.168	0.058 5	0.011 7	0.003 3	0.030 3	0.009 7	0.007 7	0.008 7
	0.252	0.058 5	0.021 6	0.003 9	0.037 8	0.012 9	0.013 5	0.012 5
	0.336	0.058 5	0.03	0.005 8	0.040 2	0.014 3	0.016	0.013 9
	0.420	0.058 5	0.036 3	0.006 1	0.041 2	0.016 3	0.017 2	0.014 8
	0.504	0.067	0.045 7	0.008 3	0.048	0.018 6	0.017 4	0.014 7
	0.588	0.059 5	0.044	0.007 4	0.042	0.019	0.016 2	0.014 5

Sur la figure 5 nous avons, comme SHERWOOD, tracé les courbes de variation du produit K_a en fonction du débit de la phase continue. Dans toutes ces expériences le débit de la phase dispersée était maintenu constant. La courbe 1 reproduit les valeurs de K_a obtenue par la formule exacte (32), la courbe 2 reproduit les valeurs de K_a obtenues par la formule approchée (25) et la courbe 3 reproduit les valeurs de K_a obtenues par SHERWOOD.

On constate que les allures des courbes 1 et 2 sont semblables, mais qu'elles sont différentes de l'allure de la courbe 3 obtenue par SHERWOOD. La comparaison des courbes 1 et 2 montre que les erreurs faites sur le produit K_a en négligeant les miscibilités du diluant et du solvant peuvent atteindre 20 % et ceci positivement ou négativement.

En traitant cet exemple et en recalculant les valeurs de K_a , nous avons voulu montrer l'intérêt des formules rigoureuses établies. En effet les teneurs en acide acétique étant très faibles (inférieures à 6 %) on pouvait penser que les formules approchées utilisées habituellement devaient fournir des valeurs correctes de K_a . Le calcul précédent démontre nettement l'utilité des formules que nous avons établies.

II Expériences personnelles

Dans les expériences que nous avons faites nous avons déterminé simultanément l'efficacité d'une colonne à garnissage et le taux de rétention dynamique de la phase dispersée.

Cette étude a été effectuée sur une colonne à garnissage et nous avons étudié l'extraction de l'acide acétique en solution dans l'Éther isopropylique par de l'eau.

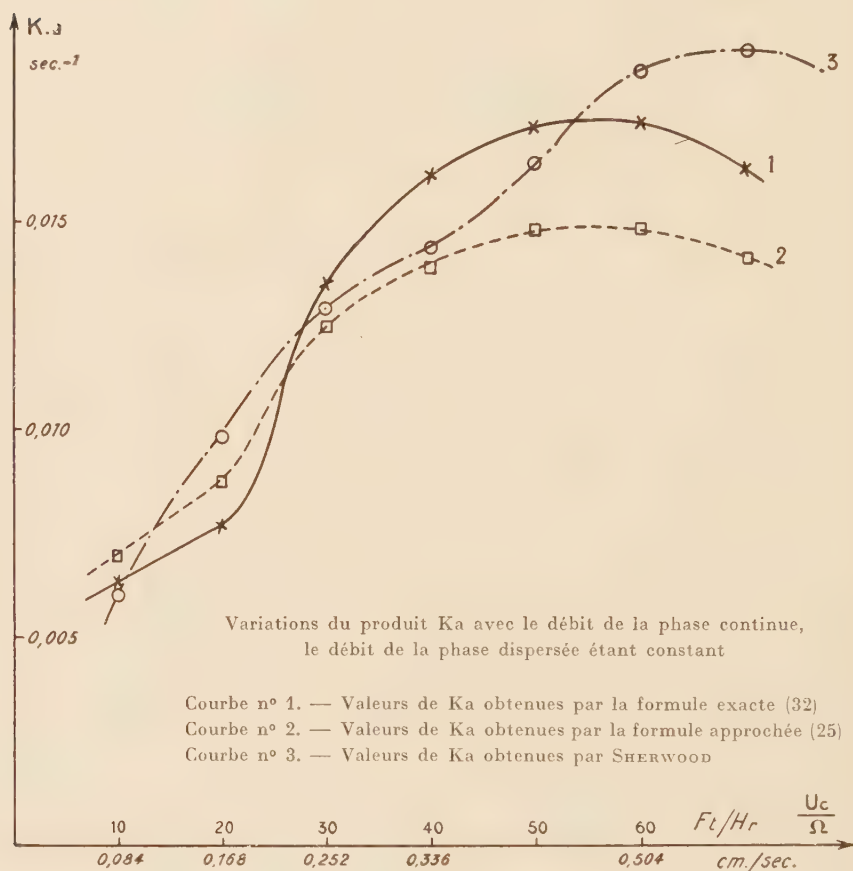


FIG. 5

Sur la figure 6 sont reproduites les courbes caractéristiques : isotherme de solubilité, courbe de distribution en titres massiques et courbe des densités massiques de chacune des phases.

L'examen de l'isotherme de solubilité montre que le diluant (Éther isopropylique) est insoluble dans la phase extracteur (Eau) pour des teneurs en soluté inférieures à 30 %, alors que l'eau est soluble dans la phase alimentation.

1 — DESCRIPTION DE L'APPAREIL

La figure 7 reproduit le schéma de la colonne utilisée. Celle-ci consiste en un tube de « Pyrex » de 1 mètre de long et de 5 cm de diamètre. Ce tube est raccordé à son extrémité supérieure par l'intermédiaire d'un plateau en acier à

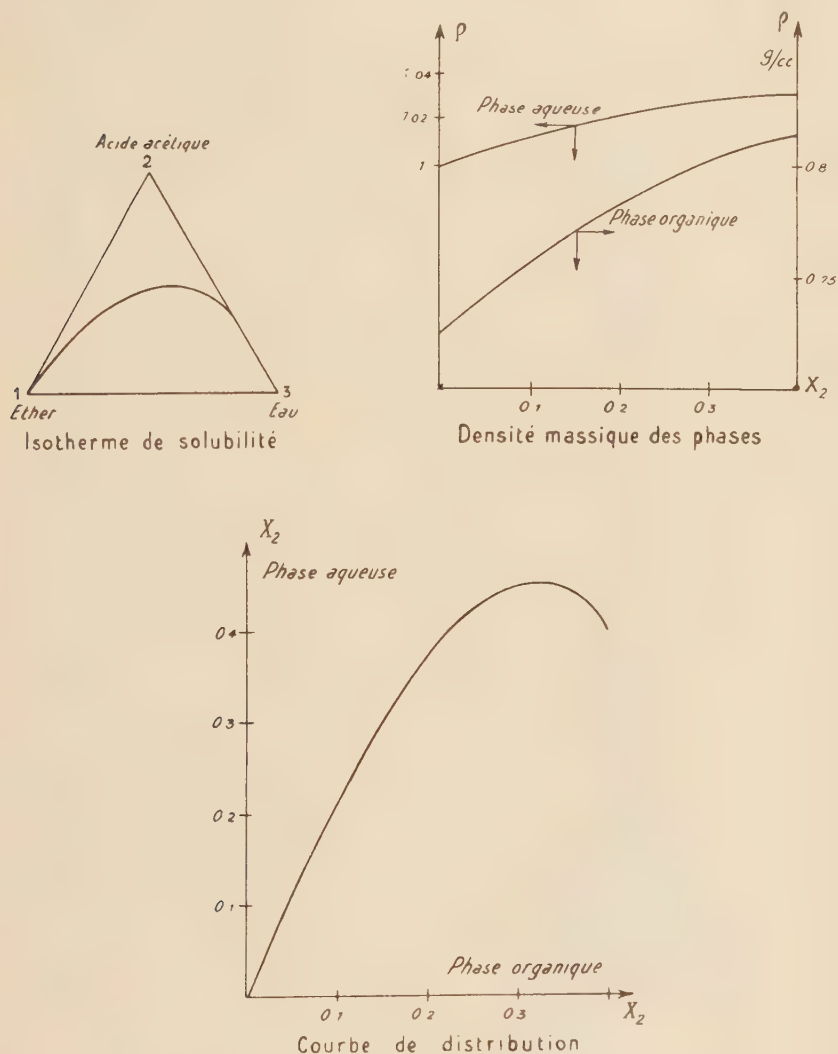
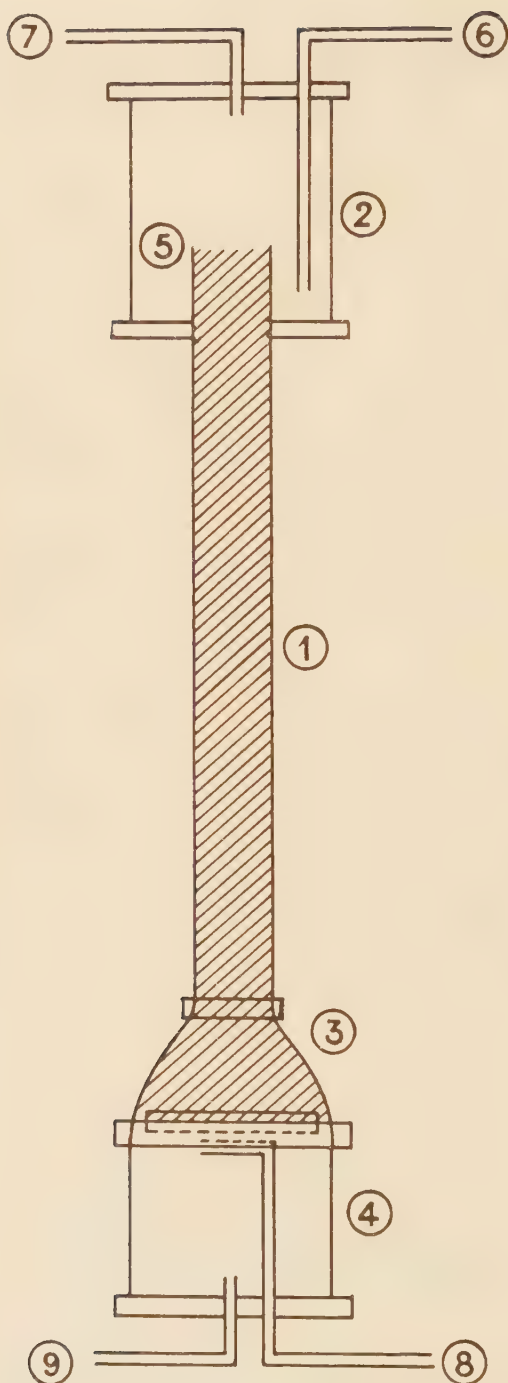


FIG. 6. — Courbes caractéristiques du système Eau-Acide Acétique-Éther Isopropylique.

un tube de verre de 10 cm de diamètre et de 35 cm de longueur. A l'intérieur de ce tube (2) se trouve un tube en acier (5) de 15 cm de longueur prolongeant le tube de



verre (1). L'arrivée de la phase continue se fait par le tube (6) en dessous de l'extrémité supérieure du tube (5). A l'extrémité inférieure du tube (1), une réduction (3) en verre de 18 cm de longueur assure la jonction entre le tube (1) et le tube (4) en verre de 10 cm de diamètre et de 25 cm de longueur.

L'arrivée de la phase dispersée se fait par le tube (8). Le distributeur de gouttes est constitué par un anneau circulaire de 5 cm de diamètre percé d'un certain nombre de trous où naissent les gouttes de la phase dispersée. Posée sur le distributeur une grille sert de support au garnissage, lequel remplit les tubes (3, 1, 5).

La hauteur du garnissage est de 130 cm, c'est la hauteur efficace de la colonne.

Le schéma général de l'installation est reproduit sur la figure 8. Les réservoirs de phase alimentation et extracteur sont en acier inoxydable et les canalisations en cuivre. Des rotamètres R sont montés sur les circuits d'arrivée de phase continue et de phase dispersée. 4 prises d'essai sont disposées sur les circuits d'entrée et de sortie des phases. Le niveau de la surface de séparation des deux phases, qui se trouve dans le tube (2) est établi et contrôlé par un tube en U ouvert à l'atmosphère.

Le garnissage est constitué d'anneaux Raschig de dimension nominale 0.6 cm. Sa porosité est 0.5.

FIG. 7. — Schéma de la colonne à garnissage.

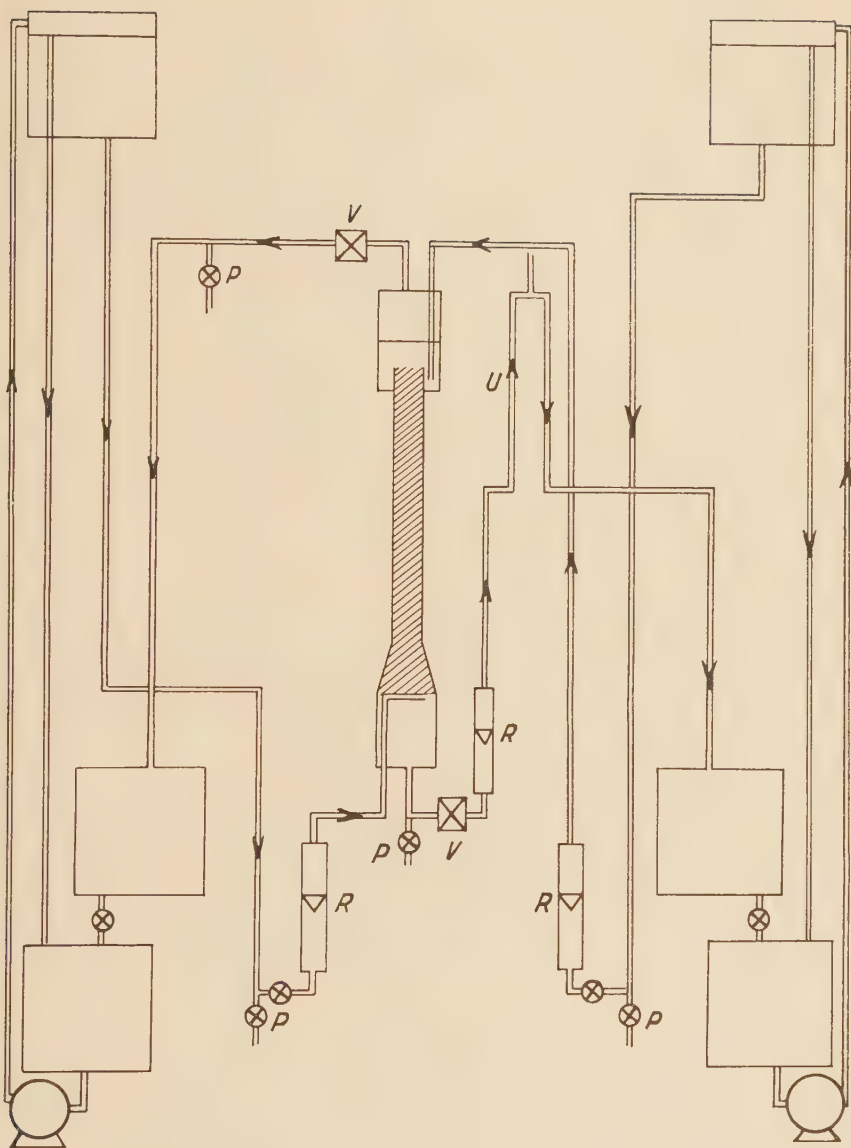


FIG. 8. — Schéma de l'installation d'extraction liquide-liquide.

2 — DESCRIPTION DES MESURES

Au cours de chaque expérience les mesures suivantes étaient effectuées :

- les débits des phases à l'entrée de la colonne;
- les compositions de chacune des phases à l'entrée et à la sortie de la colonne;

— le volume de rétention dynamique de la phase dispersée.

Les débits des phases étaient mesurés à l'aide de rotamètres étalonnés. Les compositions des phases étaient déterminées par dosage de l'acide à la soude normale. On obtenait ainsi la concentration massique du soluté dans la phase considérée. Grâce à la mesure des densités des phases, on calculait ensuite les titres massiques du soluté dans chacune des phases. On en déduisait alors, à l'aide de l'isotherme de solubilité, la composition en titres massiques de chaque phase.

Le volume de rétention R_D était mesuré à la fin de chaque expérience, en fermant les vannes d'entrée et de sortie de chacune des phases. Après avoir attendu un temps suffisamment long pour que les gouttes de la phase dispersée se soient rassemblées au sommet de la colonne, on mesurait la variation du niveau de l'interface située dans l'élément (2) de la colonne.

Les mesures ont été faites en faisant varier les débits respectifs de chaque phase, la concentration de l'acide dans la phase alimentation, la phase extracteur à l'entrée de la colonne étant toujours de l'eau pure.

3 — CALCULS ET RÉSULTATS

Les nombres d'unités de transfert (NUT), les hauteurs d'unité de transfert (HUT) et les produits K_a ont été calculés d'une part, par les formules établies dans le chapitre précédent, d'autre part par les formules utilisées habituellement (25); ceci dans le but de comparer les résultats et d'évaluer les erreurs faites en utilisant ces formules approchées (25).

Le diluant (Éther isopropylique) étant insoluble dans la phase extracteur dans le domaine de concentrations en acide acétique utilisées, comme le montre l'isotherme de solubilité (fig. 6), on se trouve dans le cas où il y a transfert de deux constituants sur trois l'acide et le solvant (ici l'eau). La formule à utiliser est donc, dans ce cas, la formule (28). Les grandeurs suivantes ont donc été successivement calculées :

$$\begin{aligned} \text{NUT}_A &= \int_Z \frac{\rho_1}{H C_{2A} - C_{2E}} d \left(\frac{X_2}{X_1} \right)_A; & \text{HUT}_A &= \frac{Z}{\text{NUT}_A} \\ K_a &= \frac{L_1}{\Omega} \times \frac{1}{\text{HUT}_A} & K_{SD} &= \frac{K_a}{\varepsilon \beta_M} \end{aligned} \quad (\text{VI.38})$$

nous avons d'autre part calculé les valeurs correspondantes du produit par la formule utilisée habituellement (25).

Sur les tableaux (2 et 3) sont rassemblés les résultats obtenus : Sur le tableau 2 sont reproduites successivement :

— dans les colonnes 1 et 2, les valeurs des débits des phases alimentation (Phase dispersée) et extracteur (Phase continue) à l'entrée de la colonne;

— dans les colonnes 3, 4, 5, 6, les valeurs des titres massiques

TABLEAU 2

*Extraction de l'Acide Acétique en solution
dans l'Éther isopropylique par de l'eau*

Phase Dispersée = Phase Alimentation = Ether Isopropylique + Acide Acétique

Phase Continue = Phase Extracteur = Eau

Colonne à garnissage = $\Omega = 19.60 \text{ cm}^2$. Anneaux Raschig 1/4 pouces. Porosité $\varepsilon = 0.50$

	1 U_{A0} cm^3/sec	2 U_{E0} cm^3/sec	3 X_{2A0}	4 X_{2A1}	5 X_{2E0}	6 X_{2E1}	7 L_1 cm^3/sec	8 HUT_A cm	9 $K \cdot a$ sec^{-1}	10 β_M %	11 K_{SD} sec^{-1}	12 u_M cm/sec
	Titres massiques											
1	6.25	6.25	0.32	0.006 6	0	0.20	4.65	56	0.004 3	13.7	0.062 5	4.10
2	4.60	—	—	0.004 1	—	0.16	3.5	62.5	0.002 9	11.3	0.051	3.70
3	6.25	5.56	0.28	0.005	—	0.20	5	60	0.004 3	13.7	0.062 5	4.24
4	4.60	—	—	0.002 5	—	0.146	3.65	62	0.003 1	11.3	0.055	3.84
5	3.05	—	—	0.004	—	0.111	2.41	71.5	0.001 7	8	0.042 5	3.40
6	6.25	3.48	0.26	0.008	—	0.258	5.1	56.6	0.004 5	13.9	0.065	4.25
7	4.60	—	—	0.003	—	0.20	3.74	63	0.003 0	11.3	0.054	3.84
8	3.05	—	—	0.003	—	0.153	2.49	74	0.001 74	7.8	0.044 7	3.50
9	6.50	2.78	0.14	0.005	—	0.187	5.95	71	0.004 35	13.7	0.063	4.70
10	4.80	—	0.16	0.004	—	0.165	4.35	77.5	0.002 9	11.3	0.051	4.16
11	3.20	—	—	0.002 5	—	0.121	2.85	79	0.001 84	8	0.046	3.85

TABLEAU 3

*Comparaison des valeurs de $K \cdot a$ obtenues
par les formules rigoureuses (38) et par la formule approchée (25)*

Exp	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
K_a (38)	0.004 3	0.002 9	0.004 3	0.003 1	0.001 7	0.004 5	0.003 0	0.001 74	0.004 3	0.002 9	0.001 9
K_a (25)	0.003 3	0.003 9	0.003 7	0.002 8	0.001 7	0.003 6	0.002 6	0.001 9	0.003 3	0.002 4	0.001 8
Erreur	25 %	25 %	16 %	10 %	0 %	20 %	12 %	6 %	23 %	15 %	0%

du soluté dans chacune des phases à l'entrée et à la sortie de la colonne. Nous avons opéré avec des teneurs en acide dans la phase alimentation assez élevées, de l'ordre de 30 %;

— dans la colonne 7 la valeur du débit constant du diluant (éther isopropylique) dans la phase alimentation L_1 ;

— dans la colonne 8 se trouvent les valeurs des hauteurs d'unité de transfert calculées par (38) (HUT);

— dans la colonne 9 se trouvent les valeurs de $K.a$ calculées par (38);

— dans la colonne 10 se trouvent les valeurs mesurées du taux moyen de rétention dynamique de la phase dispersée, β_M .

Sur le tableau 3 sont reproduites :

— sur la ligne 2 les valeurs de $K.a$ calculées par (38);

— sur la ligne 3 les valeurs correspondantes de Ka calculées par la formule approchée (25);

— sur la ligne 4 les erreurs relatives faites en utilisant la formule approchée (25).

On constate que cette erreur est importante, et qu'elle peut atteindre 25 %. Ce résultat prouve encore l'intérêt et l'utilité des formules exactes que nous avons établies.

4 — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Le second but de cette étude était de montrer l'intérêt de déterminer simultanément le produit $K.a$ et le taux moyen de rétention de la phase dispersée, afin de caractériser l'efficacité de la colonne par une seule grandeur le produit de la conductance moyenne par l'aire spécifique des gouttes de la phase dispersée K_{SD} .

Les résultats expérimentaux du tableau 2 montrent :

— d'une part que le produit $K.a$, à débit constant de la phase continue, croît linéairement avec le débit de la phase dispersée (Col. 9) et qu'il est pratiquement indépendant du débit de la phase continue;

— d'autre part que le taux de rétention β_M de la phase dispersée (Col. 10) croît aussi linéairement avec le débit de la phase dispersée à débit constant de la phase continue.

Le produit K_{SD} (Col. 11) obtenu en divisant $K.a$ par $\varepsilon \beta_M$ croît également avec le débit de la phase dispersée, mais il croît beaucoup moins que le produit $K.a$. Ainsi, pour un même débit de la phase continue, et pour deux débits de la phase dispersée dans le rapport 2, le rapport des $K.a$ correspondants est de 2,5, tandis que le rapport des K_{SD} correspondants est de 1,4.

Ce résultat justifie donc la proposition faite de caractériser l'efficacité de la colonne par le produit K_{SD} qui varie beaucoup moins que le produit Ka correspondant.

Interprétons maintenant les variations du produit K_{SD} . Celles-ci peuvent être dues soit à des variations de l'aire spécifique des gouttes, soit à des variations de la conductance de transfert. Nous avons

introduit au chapitre précédent la notion de « **vitesse moyenne de circulation des gouttes** » de la **phase dispersée**, comme le rapport du débit de la phase dispersée et du taux de rétention de celle-ci. Cette vitesse est une grandeur caractéristique du fonctionnement hydrodynamique de la colonne. Elle dépend des débits de la phase dispersée et de la phase continue par l'intermédiaire de β_M , de la nature et de la taille du garnissage et enfin de la taille des gouttes de la phase dispersée. Dans un garnissage plus le volume des gouttes est grand, plus la vitesse de circulation des gouttes est petite. **L'aire spécifique des gouttes de la phase dispersée est donc une fonction de la vitesse moyenne des gouttes.** Quand l'aire spécifique croît, la vitesse de circulation croît.

La valeur moyenne, tout le long de la colonne, de cette vitesse est définie par :

$$u_M = \frac{U_{AM}}{\varepsilon \beta_M \Omega}$$

où U_{AM} est la moyenne arithmétique des débits de la phase alimentation (ici la phase dispersée) à l'entrée et à la sortie de la colonne. Sur la figure 9, nous avons porté en abscisses les valeurs de K_{SD} (Col. 11, tableau 2) et en ordonnées les valeurs correspondantes de u_M .

On constate que les points expérimentaux correspondants aux expériences (1 à 8) se disposent correctement sur une droite, et que les points correspondants aux expériences (9 à 11) se disposent correctement sur une seconde droite.

Ces droites ont respectivement pour équations :

$$K_{SD} = 0.025 (u_M - 1.7)$$

$$K_{SD} = 0.020 (u_M - 1.7)$$

Pour une valeur de $u_M = 17$, le produit K_{SD} est nul. Ce résultat peut s'interpréter de la manière suivante : la valeur de u_M telle que K_{SD} est nul correspond à l'engorgement de la colonne. On sait en effet que lorsqu'on augmente le débit de la phase dispersée dans une colonne à garnissage, il arrive un moment où les gouttes coalescent. Le taux de rétention croît, mais l'aire spécifique de contact diminue. A l'engorgement les deux phases circulent dans des canaux différents et il n'y a pratiquement plus de contact entre les phases. L'aire spécifique de contact devient nulle et le produit K_{SD} également.

Dans les expériences 1 à 8, qui correspondent à la première droite, les titres du soluté dans la phase alimentation à l'entrée de la colonne sont sensiblement du même ordre de grandeur de 26 à 30 %, alors que dans les expériences 9 à 11, qui correspondent à la seconde droite, les titres du soluté sont de l'ordre de 15 %. Mais on ne peut en déduire, que ces deux droites sont dues à une variation de la conductance K avec le titre de la solution, car une variation du titre du soluté dans la goutte entraîne une variation de la tension interfaciale des deux phases, donc une variation du diamètre de la goutte.

Dans une colonne à garnissage, les variations du produit $K_s D$ avec la vitesse moyenne de circulation des gouttes u_M sont donc linéaires. L'inverse de la pente de chacune de ces droites a la dimension d'une longueur.

Or, d'après l'expression (23), lorsque le diluant et le solvant sont immiscibles, la hauteur d'unité de transfert par rapport à la phase

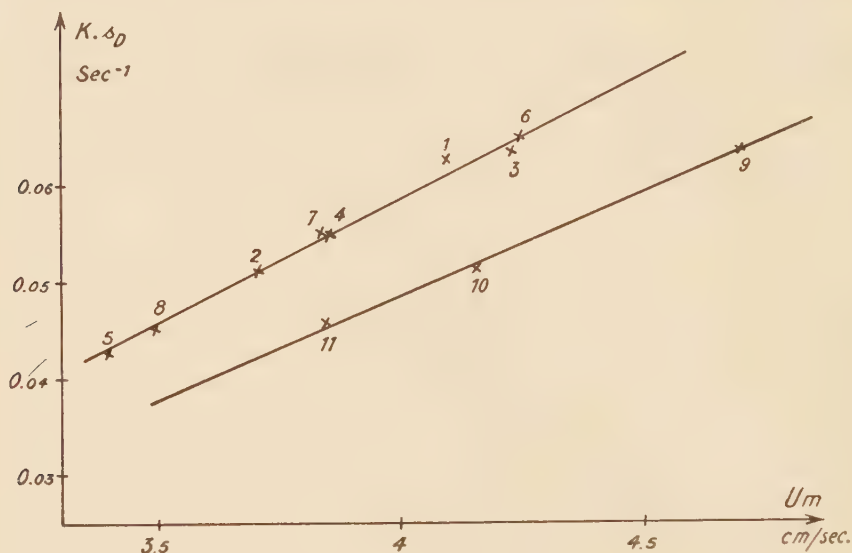


FIG. 9. — Variations du produit de la conductance de transfert K par l'aire spécifique des gouttes de la phase dispersée S_D avec la vitesse moyenne de circulation de ces gouttes u_M .

dispersée est égale au rapport $u_D/K.S_D$. L'inverse de la pente de chacune des droites expérimentales obtenues peut donc être considérée comme une nouvelle « Hauteur d'unité de transfert », soit :

$$HUT' = 40 \text{ cm} \quad HUT'' = 50 \text{ cm}$$

On retrouve ainsi une corrélation identique à celle proposée et justifiée (5^e Partie) pour interpréter les variations du produit $K_2 S_D$ avec la vitesse réelle de circulation u d'une goutte isolée circulant à travers une phase continue immobile.

Cette nouvelle corrélation valable et pour le transfert de matière entre une goutte isolée et une phase continue immobile et pour le transfert de matière entre une phase dispersée et une phase continue, dans une colonne à garnissage, semble donc très générale.

Pour confirmer l'intérêt de la décomposition de l'aire de contact en deux termes : l'aire spécifique des gouttes et le taux de rétention de la phase dispersée, décomposition qui conduit à caractériser

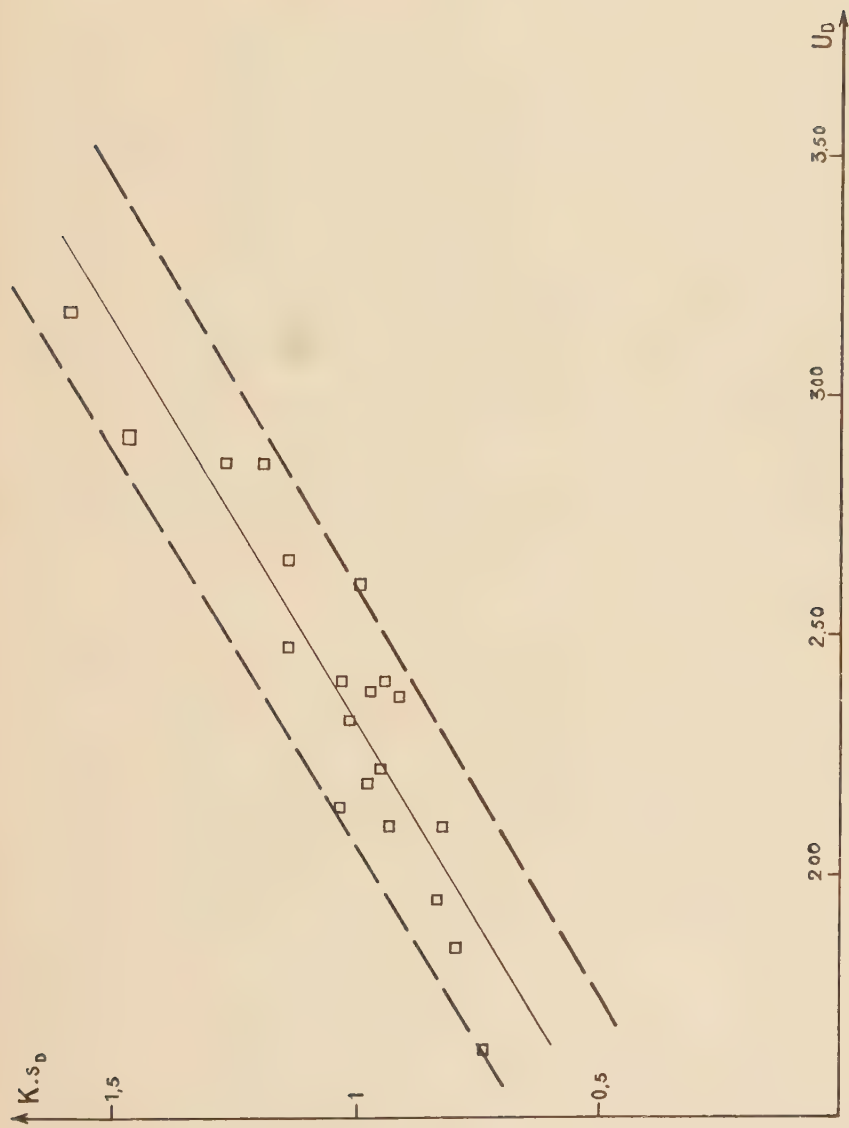


FIG. 10. — Expériences de APPEL et ELGIN.
Variations du produit $K.s_0$ avec la vitesse de circulation des gouttes de la phase dispersée.

l'efficacité d'une colonne par le produit K_{SD} , nous allons présenter une série de résultats dus à APPEL et ELGIN.

III — Expériences de Appel et Elgin (6)

Ces auteurs ont étudié l'extraction de l'acide benzoïque en solution dans le toluène par de l'eau. La phase toluène était dispersée et la phase aqueuse continue. La colonne utilisée avait un diamètre de 5 cm, une hauteur de 150 cm. Elle était remplie de selles de BERL de dimension nominale 0.5 pouces. La concentration de l'acide benzoïque dans la phase alimentation à l'entrée de la colonne était de 2 % en poids. Ces auteurs ont déterminé simultanément le produit K_a et le taux de rétention β de la phase dispersée. Nous avons calculé à partir des résultats expérimentaux les valeurs du produit K_{SD} et de la vitesse moyenne de circulation des gouttes, pour toute une série d'expériences où non seulement les débits des phases variaient, mais encore les dispositifs utilisés pour la formation des gouttes de la phase dispersée. Sur la figure n° 10 on a porté en abscisses les valeurs de u_M obtenues (en pieds/Heure) et en ordonnées les valeurs correspondantes de K_{SD} (en poundmole/piedcube).

Malgré la dispersion des points, due probablement aux formules d'approximations utilisées par ces auteurs pour le calcul de K_a , on constate que le produit K_{SD} croit également linéairement avec la vitesse de circulation des gouttes. Ce résultat confirme l'intérêt de la corrélation proposée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] TREYBAL R. E., *Liquid extraction*, Mc Graw Hill Book, New-York, 1951.
- [2] PRATT H. R. C., *Industrial Chemist*, 1955, 505.
- [3] CHILTON T. H. et COLBURN A. P., *Ind. Eng. Chem.*, 1935, 27, 255.
- [4] SHERWOOD T. K. et PIGFORD R. L., *Absorption and Extraction*, Mc Graw Hill Book, New-York, 1952.
- [5] SHERWOOD T. K., EVANS J. E. et LONGCOR., *Ind. Eng. Chem.*, 1939, 31, 1144.
- [6] APPEL F. J. et ELGIN J. C., *Ind. Eng. Chem.*, 1937, 29, 451.

CONCLUSION

Les études essentiellement empiriques faites jusqu'à présent sur le transfert de matière entre deux phases fluides avaient permis d'accumuler un grand nombre de connaissances. Mais la complexité des phénomènes, la diversité et le manque de cohérence des résultats rendaient impossibles l'établissement d'une théorie générale du transfert de matière. Il est bien évident, par exemple, que ce n'est pas en faisant des expériences sur des colonnes d'extraction que l'on peut en déduire qu'une résistance interfaciale peut être le facteur prédominant limitant la vitesse de transfert, car l'aire de contact entre les phases est inconnue, et les phénomènes de transport dans chacune des phases sont trop complexes pour être analysés.

Nous nous sommes efforcés au cours de cette étude de clarifier, de dégager et d'ordonner les processus fondamentaux mis en jeu au cours de ces phénomènes. Pour cela, nous n'avons pas cherché à accumuler des résultats expérimentaux, mais à réaliser des expériences simples permettant soit de dégager l'influence de certains facteurs soit de mesurer certaines grandeurs, telle que la résistance interfaciale, tous les autres facteurs influençant le phénomène étant bien déterminés. De plus, chaque fois que cela a été possible, nous avons essayé de faire la synthèse des résultats expérimentaux obtenus dans d'autres études.

Aussi le travail exposé ne doit pas être considéré comme un ensemble ayant la prétention de constituer une théorie générale du transfert de matière mais comme un essai d'analyse rigoureuse des processus fondamentaux et une mise au point des résultats. Rappelons brièvement les principaux résultats obtenus :

Les interprétations des résultats expérimentaux étaient généralement basées sur plusieurs hypothèses dont la principale est celle de l'équilibre à l'interface et sur plusieurs approximations dont la principale est celle de l'immiscibilité du diluant et du solvant, constituants essentiels des deux phases.

Nous avons repris l'étude du problème du transfert en rejetant cette hypothèse de l'équilibre à l'interface. En repartant des bases de la Thermodynamique des phénomènes irréversibles, nous nous sommes attachés à la formulation précise d'une expression de la vitesse de passage du soluté à travers l'interface de deux phases. Nous avons démontré que cette expression est valable quand il y a transferts simultanés des trois constituants d'un système ternaire. Nous avons ensuite établi l'expression de la vitesse de transfert

du soluté d'une phase à une autre, en tenant compte de la résistance interfaciale, le transport du soluté dans chacune des phases se faisant par diffusion.

Les relations entre les vitesses de transfert des trois constituants d'un système ternaire ont été établies. Celles-ci nous ont permis de reprendre complètement le calcul des colonnes d'extraction et d'établir les équations de fonctionnement de celles-ci, dans le cas général, sans faire d'approximations.

Nous avons d'autre part clarifié un des aspects contesté de l'influence des agents tensio-actifs sur la vitesse de transfert d'un constituant d'une phase à une autre, en mettant en évidence l'existence d'une influence de nature physico-chimique sur la vitesse de transfert.

Enfin nous avons montré, qu'aussi bien le transfert de matière entre une goutte isolée et une phase continue immobile que le transfert dans une colonne d'extraction à garnissage, fonctionnant à contre-courant pouvaient être interprétés et caractérisés par une seule grandeur « Le temps unitaire de transfert » dont les variations sont susceptibles d'une prédiction simple en fonction d'un facteur caractérisant le fonctionnement hydrodynamique du système : la vitesse de circulation des gouttes de la phase dispersée.

TABLE DES NOTATIONS

L'appellation de chaque grandeur est suivie du numéro de la formule où cette grandeur est définie.

ALPHABET LATIN

- a : Aire de contact, par unité de volume de colonne (VI. 9).
 a_γ : Activité du constituant γ (I.7).
 A : Affinité d'une réaction chimique (II.2).
 A_{2A}, A_{2E} : Affinités des processus d'absorption et de désorption (II.9).
 A_γ : Affinité de passage d'un constituant d'une phase à l'autre (II.10).
 b : Coefficient d'entraînement (II.1 et 4).
 $b_{\gamma\gamma'}$: Coefficient d'entraînement mutuel (II.5).
 C_γ : Concentration molaire ou massique du constituant γ (I.12).
 D : Coefficient de diffusion du soluté dans une phase (III.1).
 d : Diamètre d'une goutte.
 E_1 : Pourcentage de soluté extrait d'une goutte par la phase continue (V.40).
 E_2 : Rapport de la quantité de soluté extrait par une goutte à la quantité de soluté qu'elle aurait extrait si elle avait atteint l'équilibre de distribution avec la phase continue (V. 42).
 f_γ : Coefficient de fugacité du constituant γ (I.3).
 F : Équation de la courbe opératoire (VI.6).
 g_A, g_E : Fonctions, expressions des titres molaires du solvant et du diluant en fonction du titre molaire du soluté (II. 22).
 G_A, G_E : Expressions des titres massiques du solvant et du diluant en fonction du titre massique du soluté (V.24).
 h : Conductance interfaciale (II.19 et 36).
 h_T : Conductance interfaciale en présence de tensio-actif (IV.5).
 H : Coefficient de distribution, rapport des concentrations molaires ou massiques du soluté dans les deux phases (I.12).
 J_2 : Flux de transport du soluté (III.1 et V.2).
 k_A, k_E : Conductances moyennes de transport (V.7).
 K : Conductance moyenne de transfert (V.15).
 K_1 : Conductance de transfert relative à la formation de la goutte (V.50).
 K_2 : Conductance de transfert relative au mouvement libre d'une goutte (V.33).
 K_A, K_E : Conductances moyennes de transfert (V.11).
 I : coefficient (II.15).
 I_A, I_E : Conductances instantanées de diffusion (III.5).
 I_A, I_E : Épaisseurs des couches de diffusion (V.8).
 L_1, L_3 : Débits constants du diluant et du solvant (VI.19).
 m : Constante de partage (I.10).
 M_γ : Masse molaire du constituant γ .
 m_γ : Masse du constituant γ dans une phase.
 n : Nombre d'atomes de carbone de la molécule d'acide gras (I.30 et IV.8).

- n_γ : Nombre de moles du constituant γ dans une phase.
 N : Nombre d'Avogadro (I.34).
 p : Pression.
 p : Pression superficielle (IV.7).
 P : Coefficient de distribution en titres massiques (I.13).
 $Q_{2\theta}$: Quantité de soluté extraite au temps θ (III.24).
 Q_{2e} : Quantité de soluté extraite au temps (Hypothèse de l'équilibre à l'interface (II.9).
 Q' : Chaleur non compensée de Clausius (II.2).
 r : Coefficient (III.11).
 r_D : Somme des résistances instantanées de diffusion (III.8).
 R_D : Rétention dynamique de la phase dispersée (VI.4).
 R_i : Résistance interfaciale (II.19).
 R_{iT} : Résistance interfaciale, en présence de tensio-actif (IV.6).
 R_T : Somme des résistances moyennes de transport (V.13).
 s_D : Aire spécifique des gouttes de la phase dispersée (V.34 et VI.9).
 S : Entropie.
 t : Temps.
 t_i : Temps d'induction (III.20).
 T : Température absolue.
 u : Vitesse de circulation d'une goutte (V.36).
 u_D : Vitesse moyenne de circulation des gouttes de la phase dispersée dans un garnissage (VI.4).
 v : Volume d'une goutte (V.33).
 V : Somme des vitesses de transfert des trois constituants d'un système ternaire (V.28).
 V_γ : Vitesse de transfert du constituant γ , par unité d'aire de contact.
 V_{2e} : Vitesse de transfert du soluté (Hypothèse de l'équilibre à l'interface) (III.7 et V.11).
 x_γ : Titre molaire du constituant γ .
 X_γ : Titre massique du constituant γ .
 y : Coordonnée normale à l'interface de deux phases.
 z : Coordonnée parallèle à l'interface de deux phases.
 Z : Trajet parcouru par une goutte (V.36).
 Z : Hauteur d'une colonne d'extraction (6^e partie).

ALPHABET GREC

- α_A, α_E : Conductances des processus d'absorption et de désorption (II.11 et 12).
 β : Taux de rétention dynamique de la phase dispersée dans une colonne (VI.1).
 β_M : Taux moyen de rétention de la phase dispersée (VI.14).
 γ_γ : Coefficient d'activité du constituant γ (I.5).
 Γ_A, Γ_E : Facteurs de correction (II.33).
 Δ_2 : Débit massique net du soluté dans une colonne d'extraction (VI.5).
 ε : Porosité du garnissage (VI.1).
 θ : Temps de contact entre les phases.
 λ_2 : Énergies molaires d'adsorption et de désorption du soluté (I.18).
 λ_{2T} : Énergie molaire d'adsorption du soluté, en présence de tensio-actif (IV. 3).
 Λ_2 : Énergie molaire de transfert du soluté de la phase prime à la phase seconde, à dilution infinie (I.10).

μ_γ : Potentiel chimique du constituant γ dans une phase (I.3).
 μ_γ^0 : Potentiel chimique du constituant γ pur (I.3).
 ν : Coefficient de condensation (II.17).
 ζ_γ : Potentiel chimique de référence du constituant (I.5).
 ρ : Densité massique d'une phase (I.16).
 σ : Tension interfaciale de deux phases.
 σ_0 : Tension interfaciale du couple diluant-solvant (I.2).
 σ_T : Tension interfaciale en présence de tensio-actif (IV.3).
 σ_γ : Tension superficielle du constituant γ .
 τ : Temps de séjour d'une goutte dans une phase continue (V.51).
 τ_1 : Temps de formation d'une goutte (V.50).
 τ_2 : Temps de mouvement libre d'une goutte dans une phase (V.34).
 τ_D : Temps de séjour de la phase dispersée dans un échangeur (VI.2 et 35).
 φ : Densité molaire d'une phase (I.14).
 Φ_2 : Énergie molaire de mélange du soluté dans une phase, à dilution infinie (I.9).
 ω_γ : Encombrement superficiel molaire du constituant γ (I.17).
 ω_0 : Encombrement superficiel moyen du diluant et du solvant (I.24).
 Ω : Aire de contact entre deux phases (3^e partie).
 Ω : Aire d'une goutte (5^e partie).
 Ω : Aire de la section droite d'une colonne (6^e partie).

INDICES ET EXPOSANTS

Indices :

: constituant.
 1 : diluant.
 2 : soluté.
 3 : solvant.
 i : interface.
 o : valeur à dilution infinie (1^{re} Partie).
 o : Valeur initiale (3^e Partie).
 o : valeur à l'entrée de la colonne (6^e partie).
 I : valeur à la sortie de la colonne (6^e Partie).
 e : valeur à l'équilibre.
 T : valeur en présence de tensio-actif.
 A : Phase alimentation.
 E : Phase extracteur.
 C : Phase continue.
 D : Phase dispersée.

Exposants :

prime : phase prime.
 seconde : phase seconde.
 c : couche interfaciale.
 astérisque : valeur correspondant à l'équilibre dans la seconde phase.

Notations particulières :

log : logarithme de base 10.
 Log : logarithme de base e.
 erfz : fonction d'erreur (III.12).
 erfz : complément de la fonction d'erreur.
 $\psi(z)$: $\exp z^2 \operatorname{erfc} z$ (III.12).
 expz : exponentielle de z.

DEUXIÈME THÈSE

Initiation des réactions de polymérisation
par les rayonnements de courte longueur d'onde

VU ET APPROUVÉ

Nancy, le 26 Mars 1960

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

M. URION

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 26 Mars 1960

Le Recteur de l'Académie de Nancy

Président du Conseil de l'Université

G. MAYER

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT, NANCY. — 779662-5-1960.

DÉPOT LÉgal : 2^e TRIMESTRE 1960 — PRINTED IN FRANCE
